

11 января

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

27-й ГОД ИЗДАНИЯ

1959

ТОМ 124, № 2

СОДЕРЖАНИЕ

МАТЕМАТИКА

	Стр.
И. Я. Бакельман. Первая краевая задача для некоторых нелинейных эллиптических уравнений	249
Н. Н. Воробьев. О коалиционных играх	253
О. А. Зиза. О некоторых подсистемах ортогональных систем функций	257
С. Р. Когодовский. Универсальные классы моделей	260
А. Л. Крылов. Первая краевая задача для некоторых квазилинейных уравнений параболического типа в банаховом пространстве	264
В. Пономарев. О многозначных отображениях топологических пространств	268
И. И. Пятецкий-Шапиро. Об одной проблеме Э. Картана	272
Н. Н. Сандакова. О разбиениях Дирихле для n -мерных федоровских групп	274
И. Б. Симоненко. Краевая задача Римана с непрерывным коэффициентом	278
В. А. Топоногов. Оценка длины замкнутой геодезической на выпуклой поверхности	282

МЕХАНИКА

С. С. Григорян. Об общих уравнениях динамики грунтов	285
--	-----

ГИДРОМЕХАНИКА

В. Г. Невзглядов. О векторе плотности потока турбулентной энергии	288
В. В. Румянцев. Об устойчивости равновесия твердого тела, имеющего полости, наполненные жидкостью	291

ФИЗИКА

А. Т. Вартанян и Л. Д. Розенштейн. Фотопроводимость индиго	295
Г. З. Гершуни и Е. М. Жуховицкий. Замкнутый конвективный пограничный слой	298
Р. А. Демирханов, Т. И. Гуткин и В. В. Дорохов. Массы изотопов Th^{232} , U^{234} , U^{235} и U^{238}	301
В. Покровский, Ф. Улинич и С. Саввиных. Нелокальное отражение в волноводах переменного сечения	304
Е. Д. Щукин и В. И. Лихтман. О хрупком разрыве монокристаллов цинка	307

- Б. А. Андреев. Соотношение между структурным рельефом и аномалиями силы тяжести в случае нескольких границ раздела плотности 311

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- В. Н. Сахаров, В. И. Колесников-Свинарев, В. А. Назаренко и Е. И. Забидаров. Распределение на местности грунта, выбрасываемого при подземных взрывах 314

ЭЛЕКТРОТЕХНИКА

- Ш. Ш. Хамитов. К вопросу определения оптимальных диаграмм тока двигателя постоянного тока 318

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

- А. И. Андриевский, И. Д. Набитович и П. И. Крипьякевич. О структуре селена в тонких слоях 321
И. М. Руманова и Т. И. Сипетрова. Кристаллическая структура лавсонита 324

ХИМИЯ

- И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов и Е. С. Пальшин. Экстракционное извлечение пятиявалентного нептуния 328
А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева и Ю. А. Устынюк. Синтез производных ферроцена с помощью йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена 331
В. М. Юрьев, А. Н. Праведников и С. С. Медведев. Влияние боковых ответвлений на скорость окисления карбоцепных полимеров 335

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ]

- А. Я. Апин и Л. Г. Болховитинов. Измерение скорости горения пороха в условиях детонационной волны 338
А. М. Бродский, Р. А. Калинин и К. П. Лавровский. Об изотопном эффекте при крекинге этана 340
Евгений Будевский. Использование капельного ртутного электрода для определения коэффициентов диффузии 342
Б. Н. Бушманов и Г. С. Воздвиженский. К вопросу о влиянии кристаллографического направления на реакции изотопного обмена на металлической поверхности 346
Ю. А. Вдовин, В. Г. Левич и В. А. Мямлин. Вольт-амперная характеристика контакта электролит — электронный полупроводник 350
Г. М. Жаброва, М. Д. Синицына и С. З. Рогинский. Применение эманационного метода к исследованию катализаторов. Изучение эманацирующей способности во время приготовления окисных катализаторов 354
А. Ф. Корецкий и А. Б. Таубман. Об эмульгирующем действии высокодисперсных твердых тел 358
А. Г. Мержанов и Ф. И. Дубовицкий. О теории теплового взрыва конденсированных вв 362
Е. Е. Никитин и Н. Д. Соколов. О соотношении между константами скорости термического распада двухатомных молекул при наличии и при отсутствии равновесия 366
С. А. Пушкарева и Е. А. Укше. Поведение сульфат-иона при электролитическом получении магния 370
Л. М. Роев и А. Н. Теренин. Инфракрасные спектры воды, этанола и метанола, адсорбированных на окиси хрома 373
В. Д. Юхтанова. Миграционный ток на вращающемся дисковом электроде 377

ГЕОЛОГИЯ

- А. А. Алексин и Р. Л. Мерклин. О присутствии среднемоценовых устричников в останцах юго-восточного Устюрта 380
В. П. Горский. К вопросу о стратиграфии и тектонике Челябинского бурого угольного бассейна 383
Г. Г. Моор. О возрастных взаимоотношениях траппов и пород щелочно-ультраосновного комплекса севера Сибирской платформы 387
П. А. Мchedlishvili. О возрасте угленосных отложений Дилижанского района Армении 390

	<i>Стр.</i>
В. Ф. Никонов. Аутигенное железо, сера, органический углерод и битумы в осадках мезозоя Восточного Приуралья	392
И. М. Сухов. О возрасте немых толщ нижнего палеозоя в Приднестровье . .	395

МИНЕРАЛОГИЯ

И. М. Голованов. О находке хантита в месторождении Кургашинок (УзССР)	398
Д. Г. Сапожников и А. И. Цветков. Выделения водного карбоната кальция на дне оз. Иссык-Куль	402

ПЕТРОГРАФИЯ

Л. С. Кулакова. О минеральном составе современных осадков восточного побережья Южного Каспия	406
--	-----

ГЕОХИМИЯ

Я. И. Ольшанский, В. В. Иваненко и А. В. Хромов. О растворимости сернистого серебра в водных растворах, насыщенных сероводородом	410
--	-----

ПОЧВОВЕДЕНИЕ

Н. И. Пьявченко и З. А. Сибирева. О роли атмосферной пыли в питании болот	414
В. А. Чернов и В. С. Максимова. О реакции замещения в глинах поглощенных ионов водорода ионами алюминия и магния	418

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

П. И. Дорофеев. О раннечетвертичной флоре д. Жидовщины на Немане	421
И. Т. Журавлева. Археопияты базальтового горизонта р. Кии	424

ГИСТОЛОГИЯ

И. И. Гутнер, С. В. Зубряков и Е. Н. Соловьева. К иннервации желудка и кишечника у человека в эмбриональном периоде	428
---	-----

ОКЕАНОЛОГИЯ

Ю. И. Сорокин, В. Г. Снопков и В. М. Гринберг. Определение зависимости фотосинтеза фитопланктона от подводной освещенности в водах центральной части Атлантического океана	432
--	-----

МИКРОБИОЛОГИЯ

З. М. Зайцева и Н. В. Орлова. К вопросу о значении фосфора для образования окситетрациклина	436
---	-----

БИОФИЗИКА

В. Я. Бродский, Э. Я. Граевский и И. А. Сутина. О путях влияния ионизирующей радиации на содержание свободных нуклеотидов и нуклеозидов в клетках костного мозга	440
А. Ф. Иваницкая. Изучение действия облученной среды γ -лучами Co^{60} при эксплантации в ней селезенки мыши	444
И. Б. Литвинова. Влияние температуры культивирования после воздействия ионизирующей радиации на лучевую реакцию у парameций	448

БИОХИМИЯ

Б. А. Кудряшов, Г. В. Андреев и Г. В. Кукушкина. Электрофоретические свойства некоторых белковых компонентов свертывания крови	452
С. Р. Мардашев и Л. А. Семин. Влияние пенициллина на декарбоксилирование аминокислот микробными препаратами	456
Е. А. Шилов и А. А. Ясников. Об участии аланина в биосинтетических процессах в растениях	459

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. С. Бардинская, А. М. Смирнов и В. И. Сафонов. Некоторые данные об активности инвертазы в изолированных корнях люцерны	462
	243

В. Ф. Верзилов и Л. В. Рункова. Влияние условий среды на интенсивность дыхания черенков, обработанных гетероауксином	466
Н. П. Воскресенская и Г. С. Гришина. О действии интенсивности и спектрального состава радиации на обмен веществ и урожай	469
Г. В. Поручкий и С. В. Чередниченко. Летучие выделения цветов и изменение признаков пола у кукурузы	473

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. И. Бухонова. Репаративные процессы в коже молодых собак при введении кортизона и гормонального начала коры надпочечника	477
А. А. Войткевич. Реакция загрудинного узла на гормональное начало коры надпочечника	481
В. П. Гилёв. Изучение регенерации поперечнополосатой мышечной ткани в электронном микроскопе.	485

ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

Н. И. Драгомиров. Возрастные соотношения в развитии органов латеральной системы у личинок аральского шипа <i>Acipenser nudiiventris</i> Lov.	489
--	-----

ЭМБРИОЛОГИЯ

Н. В. Попова-Латкина. К вопросу о развитии щитовидной железы в эмбриональном периоде у человека	493
---	-----

CONTENTS

MATHEMATICS

Pages

I. Ia. Bakel'man. First boundary value problem for some non-linear elliptic equations.	249
N. N. Vorobiev. On coalition games.	253
O. A. Ziza. Some subsystems of orthogonal systems of functions.	257
S. R. Kogalovskii. Universal classes of models	260
A. L. Krylov. The first boundary value problem for some parabolic quasilinear equations in Banach space.	264
B. Ponomarev. Multivalued mappings of topological spaces	268
I. I. Piatetskii Shapiro. On a problem proposed by E. Cartan	272
N. N. Sandakova. On Dirichlet division for n -dimensional space groups	274
I. B. Simonenko. Riemann's boundary value problem with a continuous coefficient.	278
V. A. Toponogov. Evaluation of the length of a closed geodesic on a convex surface	282

MECHANICS

S. S. Grigorian. On the general equations of ground dynamics	285
--	-----

FLUID MECHANICS

V. G. Nevzgliadov. The density vector of turbulent energy flow	288
V. V. Rumiantsev. The stability of the equilibrium of a solid having some cavities filled with a liquid.	291

* PHYSICS

A. T. Vartanyan and L. D. Rosenstein. Photoconductivity of indigo	295
G. Z. Gershuni and E. M. Zhukhovitskii. Closed convective boundary layer	298
R. A. Demirkhanov, T. I. Gutkin and V. V. Dorokhov. Masses of Th^{232} , U^{234} , U^{235} and U^{238} isotopes.	301
V. Pokrovskii, F. Ulinich and S. Savvinykh. Non-local reflection in waveguides of variable cross-section.	304
E. D. Shchukin and V. I. Likhtman. Brittle rupture of zinc single crystals	307

GEOFYSICS

B. A. Andreev. Relationship between structural relief and gravity anomalies in the case of several density separation boundaries	311
--	-----

<i>TECHNICAL PHYSICS</i>	<i>Pages</i>
V. N. Sakharov, V. I. Kolesnikov-Svinarev, V. A. Nazarenko and E. I. Zabidarov. Areal distribution of earth ejected by underground explosions	314
<i>ELECTRICAL ENGINEERING</i>	
Sh. Sh. Khamitov. On the determination of the optimum current diagrams for direct-current motor.	318
<i>CRYSTALLOGRAPHY</i>	
A. I. Andrievskii, I. D. Nabitovich and P. I. Kripiakevich. Selenium structure in thin layers.	321
I. M. Rumanova and T. I. Skipetrova. The crystalline structure of lawsonite . .	324
<i>CHEMISTRY</i>	
I. P. Alimarin, Iu. A. Zolotov and E. S. Pal'shin. Extraction of pentavalent neptunium.	328
A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, L. S. Shilovtsev and Iu. A. Ustyniuk. Synthesis of ferrocene derivatives by means of the iodomethylate of N,N-di- methylaminomethylferrocene.	331
V. M. Iur'ev, A. N. Pravednikov and S. S. Medvedev. Influence of side branching on the rate of oxidation of carbochain polymeres	335
<i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	
A. Ia. Apin and L. G. Bolkhovitinov. Measurement of gunpowder burning rate in a detonation wave.	338
A. M. Brodskii, R. A. Kalinenko and K. P. Lavrovskii. Isotopic effect in the cra- cking of ethane.	340
Eugene Budevsky. Use of mercury drop electrode for determining diffusion coef- ficients.	342
B. N. Bushmanov and G. S. Vozdvizhenskii. Isotopic exchange reactions on metal surfaces as influenced by crystallographic orientation	346
Iu. A. Vdovin, B. G. Levich and V. A. Miamlin. Volt-ampere characteristic of the contact between an electrolyte and an electron semiconductor	350
G. M. Zhabrova, M. D. Sinitsyna and S. Z. Roginskii. Use of the emanation method in catalytic studies. Investigation of the emanating ability in making oxide catalysts.	354
A. F. Koretskii and A. B. Taubman. Emulsifying action of highly dispersed sol- ids.	358
A. G. Merzhanov and F. I. Dubovitskii. On theory of thermal explosion of condensed explosives.	362
E. E. Nikitin and N. D. Sokolov. Relation between the rate constants of thermal decomposition of biatomic molecules in the presence and in the absence of equilibrium.	366
S. A. Pushkareva and E. A. Ukshe. The behaviour of the sulphate ion in the ele- ctrolytic production of magnesium.	370
L. M. Roev and A. N. Terenin. Infrared spectra of water, ethanol and methanol adsorbed on chromic oxide	373
V. D. Lukhtanova. Migration current on a rotating disc electrode	377
<i>GEOLOGY</i>	
A. A. Alexin and R. L. Merklin. On the presence of Middle Miocene oyster-banks in the remnants of the South-East Ustiurt	380
V. P. Gorskii. A contribution to the problem of the stratigraphy and tectonic geo- logy of the Cheliabinsk brown coal basin	383
G. G. Moor. On the age relations between the traps and the rocks of the alkaline- ultrabasic complex of the North of the Siberian platform	387
P. A. Mchedlishvili. On the geologic age of the coal-bearing deposits of the Dili- zhan region in Armenia.	390
V. F. Nikonov. Authigene iron, sulphur, organic carbon and bitumens in the sediments of the Mesozoic of East Near-Urals	392
I. M. Sukhov. On the geological age of the fossilless strata of the Lower Paleozoic in the bassin of the Dniester.	395
<i>MINERALOGY</i>	
I. M. Golovanov. On the occurrence of huntite in the Kurgashinkan deposit, the Uzbek SSR.	398
	245

	<i>Pages</i>
D. G. Sapozhnikov and A. I. Zvetkov. Separation of aqueous calcium carbonate on the bottom of lake Issyk-Kul	402
<i>PETROGRAPHY</i>	
L. S. Kulakova. On the mineral composition of the modern deposits of the eastern littoral of the South Caspian	406
<i>GEOCHEMISTRY</i>	
Ia. I. Olshanskii, V. V. Ivanenko and A. V. Khromov. On the solubility of silver sulphide in aqueous solutions saturated with hydrogen sulphide	410
<i>SOIL SCIENCE</i>	
N. I. Piavchenko and Z. A. Sibireva. On the role of atmospheric dust in the feeding of swamps.	414
V. A. Chernov and V. S. Maximova. On the substitution reaction of absorbed hydrogen ions by ions of aluminium and magnesium in clay	418
<i>PALAEONTOLOGY</i>	
P. I. Dorofeev. On the Early Quaternary flora from the Jidovshchizna village on the Niemen river	421
I. T. Zhuravleva. The Archeocyatidae of the basaikh horizon of the Kia river	424
<i>HISTOLOGY</i>	
I. I. Gutner, S. V. Zubriakov and E. N. Solov'eva. On stomach and intestine innervation in human embryos.	428
<i>OCEANOLOGY</i>	
Iu. I. Sorokin, V. G. Snopkov and V. M. Grinberg. The determination of the relation between photosynthesis of phytoplankton and submarine illumination in the waters of the central part of the Atlantic	432
<i>MICROBIOLOGY</i>	
Z. M. Zaitseva and N. V. Orlova. On the rôle of phosphorus in the formation of oxytetracycline.	436
<i>BIOPHYSICS</i>	
V. Ia. Brodskii, E. Ia. Graevskii and I. A. Suetina. On the ways ionizing radiation is found to affect the content of free nucleotides and nucleosides of marrow	440
A. F. Ivanitskaia. A study of the effect of a medium treated with γ -rays of Co ⁶⁰ in the case of explantation of the spleen in a mouse	444
I. B. Litvinova. The effect of cultivation temperature following exposure to ionizing radiation upon the reaction of Paramecia to rays	448
<i>BIOCHEMISTRY</i>	
B. A. Kudriashov, G. V. Andreenko and G. V. Kukushkina. The electrophoretic properties of certain protein components of blood coagulation	452
S. R. Mardashev and L. A. Semina. The effect of penicillamin upon decarboxylation of amino acids by microbial preparations	456
E. A. Shilov and A. A. Iasnikov. On the participation of alanine in biosynthetic processes in plants.	459
<i>PLANT PHYSIOLOGY</i>	
M. S. Bardinskaia, A. M. Smirnov and V. I. Safonov. Recent data on the activity of invertase in isolated alfalfa roots	462
V. F. Verzilov and L. V. Runkova. The effect of surrounding conditions upon the intensity of respiration in cuttings treated with heteroauxin	466
N. P. Voskresenskaia and G. S. Grishina. Effect of intensity and spectral composition of radiation upon metabolism and harvest	469
G. V. Porutskii and S. V. Cherednichenko. Volatile flower excretions and alterations in sex characters in Zea mays	473

EXPERIMENTAL MORPHOLOGY

- A. I. Bukhonova. Reparative processes taking place in the skin of young dogs treated with cortisone and hormonal principle of the adrenal cortex . . 477
- A. A. Voitkevich. The response of the post-sternal ganglion to the hormonal principle of the adrenal cortex. 481
- V. P. Gilev. Regeneration of striated muscular tissue, examined with the aid of electron microscope. 485

EVOLUTIONAL MORPHOLOGY

- N. I. Dragomirov. The age relations in the development of the lateral sensory system in larvae of *Acipenser nudiventris* Lov. 489

EMBRYOLOGY

- N. V. Popova-Latkina. A contribution to the problem of the thyroid development in man during the embryonic period. 493

ПОПРАВКИ

В статье К. А. Осипова «О значениях энергии активации самодиффузии в жидких металлах», помещенной в ДАН, т. 121, № 6, 1958 г., уравнение (2) на стр. 1019 следует читать:

$$q = -T_s \left[\frac{H_{T_s} - H_{298^\circ}}{T_s - 298^\circ} (6,7 - \ln T_s) - S_{298^\circ} \right].$$

В нашей статье, помещенной в ДАН, т. 120, № 5, 1958 г. (В. Е. Соколова и О. Н. Савельева «Некоторые особенности растительных дегидраз») в таблице 4 на стр. 1087 графа 0,02 M относится не к селениту, а к малонату.

*В. Е. Соколова
О. Н. Савельева*

И. Я. БАКЕЛЬМАН

ПЕРВАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 2 IX 1958)

1. В настоящей работе рассматривается первая краевая задача для эллиптических уравнений вида

$$F(r, s, t, x, y) = g(x, y) \quad (1)$$

в круге $D: x^2 + y^2 \leq R^2$.

Функции $F(r, s, t, x, y)$ и $g(x, y)$ будем считать подчиненными следующим условиям:

1. $F(r, s, t, x, y)$ представляет собой полином степени $2m + 1$ ($m \geq 0$) относительно переменных r, s, t , коэффициенты которого являются трижды непрерывно дифференцируемыми функциями в круге D . Функция $g(x, y)$ также трижды непрерывно дифференцируема в D .

2. Для всякой функции $u(x, y) \in C^{(2)}(D)$ имеем

$$F_r(u_{xx}, u_{xy}, u_{yy}, x, y)\xi^2 + F_s(u_{xx}, u_{xy}, u_{yy}, x, y)\xi\eta + \\ + F_t(u_{xx}, u_{xy}, u_{yy}, x, y)\eta^2 \geq \alpha_0(\xi^2 + \eta^2),$$

где ξ и η — любые вещественные числа; $\alpha_0 = \text{const} > 0$ не зависит от выбора функции $u(x, y) \in C^{(2)}(D)$.

3. $F(0, 0, 0, x, y) = 0$ в любой точке $(x, y) \in D$.

Пусть ρ, θ — полярные координаты на плоскости x, y , полюс которых находится в точке $(0, 0)$, а полярная ось составляет угол μ с положительным направлением оси x .

Положим

$$A = z_{\rho\rho}, \quad B = \frac{1}{\rho} z_{\rho\theta} - \frac{1}{\rho^2} z_{\theta}, \quad C = \frac{1}{\rho^2} z_{\theta\theta} + \frac{1}{\rho} z_{\rho}. \quad (2)$$

Тогда

$$r = A \cos^2(\theta + \mu) - 2B \sin(\theta + \mu) \cos(\theta + \mu) + C \sin^2(\theta + \mu), \\ s = A \sin(\theta + \mu) \cos(\theta + \mu) + B \cos 2(\theta + \mu) - C \sin(\theta - \mu) \cos(\theta + \mu), \\ t = A \sin^2(\theta + \mu) + 2B \sin(\theta + \mu) \cos(\theta + \mu) + C \cos^2(\theta + \mu).$$

Поэтому уравнение (1) переходит в уравнение

$$H(A, B, C, \rho, \theta + \mu) = g(\rho \cos(\theta + \mu), \rho \sin(\theta + \mu)),$$

при этом

$$H_A = F_r \cos^2(\theta + \mu) + F_s \cos(\theta + \mu) \sin(\theta - \mu) + F_t \sin^2(\theta + \mu), \\ H_C = F_r \sin^2(\theta + \mu) - F_s \cos(\theta + \mu) \sin(\theta - \mu) + F_t \cos^2(\theta + \mu), \\ H_A H_C - \frac{1}{4} H_B^2 = F_r F_t - \frac{1}{4} F_s^2 > 0.$$

Последнее условие, накладываемое на функцию $F(r, s, t, x, y)$ таково:
4. Обозначим через T_1, T_2, T_3, T_4 главные полиномы выражений

$$H_A(A, B, C, \rho, \theta + \mu), \quad H_C(A, B, C, \rho, \theta + \mu), \\ H_A(A, B, C, \rho, \theta + \mu) A^2 + H_B(A, B, C, \rho, \theta + \mu) AB + H_C(A, B, C, \rho, \theta + \mu) B^2, \\ H_A(A, B, C, \rho, \theta + \mu) B^2 + H_B(A, B, C, \rho, \theta + \mu) BC + H_C(A, B, C, \rho, \theta + \mu) C^2$$

относительно переменных A, B, C ; тогда справедливы неравенства

$$T_1 \geq \beta_1 (A^2 + B^2)^m, \quad T_2 \geq \beta_2 (B^2 + C^2)^m, \quad T_3 \geq L_1 (A^2 + B^2)^{m+1}, \\ T_4 \geq L_2 (B^2 + C^2)^{m+1},$$

где $\beta_1, \beta_2, L_1, L_2$ — некоторые положительные постоянные, не зависящие от $A, B, C, \rho, \theta, \mu$.

Уравнения (1), удовлетворяющие условиям 1—4, будем называть эллиптическими уравнениями с невырождающейся главной частью. К ним относятся все линейные эллиптические уравнения вида

$$a(x, y)r + b(x, y)s + c(x, y)t = d(x, y).$$

Нетривиальными примерами эллиптических уравнений с невырождающейся главной частью являются, например, уравнения

$$(r + t)^3 - 3(r + t)(rt - s^2) + (r + t) = g(x, y), \quad (3)$$

$$(r + t)^5 - 5(r + t)^3(rt - s^2) + 5(r + t)(rt - s^2)^2 + (r + t) = g(x, y). \quad (4)$$

Относительно введенных эллиптических уравнений справедлива следующая теорема.

Теорема 1. Пусть в круге D рассматривается эллиптическое уравнение (1) с невырождающейся главной частью. Тогда, какова бы ни была функция $\varphi(\theta) \in C^{(5)}[0, 2\pi]$, существует единственная функция $z(x, y) \in C^4(D)$, удовлетворяющая в D уравнению (1) и обращающаяся на границе D в функцию $\varphi(\theta)$.

Доказательство. Сначала, предполагая четырехкратную непрерывную дифференцируемость решения уравнения (1), получаем априорные оценки модулей решения и его производных первых двух порядков в зависимости от максимумов модулей коэффициентов полинома $F(r, s, t, x, y)$ и их производных до второго порядка включительно, $\|g(x, y)\|_{C^1(D)}$, $\|\varphi\|_{C^4[0, 2\pi]}$, чисел $\alpha_0, \beta_1, \beta_2, L_1, L_2$. Получение этих оценок основано на методе вспомогательных функций С. Н. Бернштейна. Существенную роль при этом играют геометрические свойства поверхности $F(r, s, t, x, y) = g(x, y)$ в пространстве r, s, t при произвольно фиксированных значениях $(x, y) \in D$.

Далее с помощью результатов Ниренберга ⁽¹⁾ и Шаудера ⁽²⁾ получаем априорную оценку для нашего решения в пространстве $C^{4, \delta_0}(D)$, где число $0 < \delta_0 < 1$ и упомянутая оценка зависит от полученной выше оценки для $\|z\|_{C^4(D)}$, числа $\alpha_0, \|\varphi\|_{C^4[0, 2\pi]}$, а также максимумов модулей коэффициентов полинома $F(r, s, t, x, y)$ и их производных до третьего порядка включительно и $\|g(x, y)\|_{C^2(D)}$.

После этого доказательство существования решения рассматриваемой краевой задачи в пространстве $C^{4, \delta_0}(D)$ проводится стандартным методом. Именно, рассматривается первая краевая задача для уравнения $F(r, s, t, x, y) = \lambda g(x, y)$ при краевых условиях $z|_{\Gamma_D} = \lambda \varphi$, где параметр λ монотонно изменяется от 0 до 1. При $\lambda = 0$ эта задача, в силу условия 3, имеет единственное решение $z \equiv 0$. Используя ту же теорему Шаудера и равномерность полученных выше априорных оценок относительно параметра λ , получаем разрешимость первой краевой задачи при всех $\lambda \in [0, 1]$. Единственность решения рассматриваемой задачи есть частный случай известной теоремы единственности Хопфа для нелинейных эллиптических уравнений.

II. Рассмотрим уравнение (1) с невырождающейся главной частью в области D , ограниченной замкнутой выпуклой кривой Γ , у которой во всех точках кривизна не меньше чем $\kappa_0 = \text{const} > 0$. Пусть $\rho = f(\theta)$ ($f \in C^3[0, 2\pi]$) — уравнение Γ в полярных координатах (считаем, что полюс лежит внутри D и $f(\theta) \geq f_0 = \text{const} > 0$). Получение априорных оценок для решений рассматриваемых уравнений проводится точно теми же методами, как и в случае, когда область D представляет собой круг. Единственное отличие состоит в том, что при выводе оценок вторых производных на границе D вместо неравенства $T_1 \geq \beta_1(A^2 + B^2)^m$ используется следующее условие:

5. Пусть T_5 — главный полином выражения $H_A(A, B, C, \rho, \theta)f^2 - H_B(A, B, C, \rho, \theta)ff' + H_C(A, B, C, \rho, \theta)f'^2$ относительно A, B, C . Тогда, если $|C| < M < +\infty$, то существуют такие положительные числа N и β_3 , зависящие от M, f_0 и $\|f\|_{C^1}$, что для $B^2 > M$ имеет место неравенство $T_5 \geq \beta_3(A^2 + B^2)^m$.

Для круга это условие переходит в неравенство $T_1 \geq \beta_1(A^2 + B^2)^m$. Уравнения (1), удовлетворяющие в D условиям 1—5, будем называть эллиптическими уравнениями с сильно невырождающейся главной частью. Для этих уравнений имеет место теорема, аналогичная теореме 1. Уравнения (3), (4), рассмотренные в п. I, удовлетворяют в области D условиям 1—5.

III. Рассмотрим некоторые геометрические приложения полученных результатов. Пусть G — выпуклая область на единичной сфере S , ограниченная кривой γ , геодезическая кривизна которой $K \geq \kappa_0 = \text{const} > 0$. Мы предполагаем, что γ задается на S трижды непрерывно дифференцируемой функцией от длины s этой кривой. Пусть Φ — некоторая регулярная поверхность, сферическое изображение которой однозначно покрывает G . Рассмотрим на Φ некоторую функцию $\Psi(R_1, R_2, \mathbf{n})$, где $R_1 \geq R_2$ — главные радиусы кривизны Φ в точке с нормалью \mathbf{n} . Нас будет интересовать, при каких условиях, наложенных на $\Psi(R_1, R_2, \mathbf{n})$, существует поверхность Φ такая, что: а) сферическое изображение Φ однозначно, и оно совпадает с G ; б) опорная функция Φ по крайней мере дважды непрерывно дифференцируема и на γ обращается в функцию $\varphi(s) \in C^5(\gamma)$; в) в точке Φ с нормалью \mathbf{n} имеет место соотношение $\Psi(R_1, R_2, \mathbf{n}) = g(\mathbf{n})$, где $g(\mathbf{n})$ — трижды непрерывно дифференцируемая функция координат нормали \mathbf{n} .

Введем в пространстве декартову систему координат x, y, z , начало которой расположено в центре сферы S , а положительная часть оси z проходит через внутреннюю точку области $G \subset S$. Пусть $H(x, y, z)$ — опорная функция Φ . Введем вспомогательную функцию $h(x, y) = H(x, y, 1)$. Эта функция определена в выпуклой области D , которая получается центральным проектированием области G из центра сферы S на плоскость $z = 1$ и затем ортогональным проектированием на плоскость x, y . Граница D — кривая Γ в полярных координатах задается уравнением $\rho = f(\theta)$ ($f(\theta) \in C^3[0, 2\pi]$), причем кривизна Γ во всех точках не меньше некоторой положительной постоянной κ_0 , зависящей только от κ_0 . Так как

$$R_1 + R_2 = (1 + x^2 + y^2)^{1/2} [(1 + x^2)h_{xx} + 2xyh_{xy} + (1 + y^2)h_{yy}], \quad (5)$$

$$R_1 R_2 = (1 + x^2 + y^2)^2 (h_{xx}h_{yy} - h_{xy}^2),$$

то соотношение

$$\Psi(R_1, R_2, \mathbf{n}) = g(\mathbf{n})$$

переходит в соотношение

$$F(h_{xx}, h_{xy}, h_{yy}, x, y) = g(x, y).$$

Тем самым поставленная выше геометрическая задача сводится к решению первой краевой задачи для уравнения (1). Таким образом, если функция $\Psi(R_1, R_2, \mathbf{n})$ после преобразования к переменным x, y и функции $h(x, y)$ по

формулам (5) переходит в функцию $F(h_{xx}, h_{xy}, h_{yy}, x, y)$, которая определяет в области D эллиптическое уравнение с сильно невырождающейся главной частью, то поставленная выше геометрическая задача всегда имеет единственное решение.

Так например, функции $\Psi(R_1, R_2, n) = R_1^3 + R_2^3 + R_1 + R_2$ соответствует уравнение

$$\begin{aligned} & (1+x^2+y^2)^{1/2} \{[(1+x^2)h_{xx} + 2xyh_{xy} + (1+y^2)h_{yy}]^3 - \\ & - 3(1+x^2+y^2)(h_{xx}h_{yy} - h_{xy}^2)[(1+x^2)h_{xx} + 2xyh_{xy} + (1+y^2)h_{yy}]\} + \\ & + (1+x^2+y^2)^{1/2} [(1+x^2)h_{xx} + 2xyh_{xy} + (1+y^2)h_{yy}] = g(x, y). \end{aligned} \quad (6)$$

В начале координат это уравнение обращается в уравнение (3). Нетрудно проверить, что (6) представляет собой уравнение с сильно невырождающейся главной частью. Таким образом, изучаемая геометрическая задача с функцией

$$\Psi(R_1, R_2, n) = R_1^3 + R_2^3 + R_1 + R_2$$

всегда имеет единственное регулярное решение.

Количество таких примеров легко умножить. К их числу относится известная задача Кристоффеля $\Psi = R_1 + R_2$. Аналогичная задача Минковского для функции $\Psi = R_1 R_2$ не содержится в изученном здесь классе уравнений, так как в этом случае главный полином относительно h_{xx}, h_{xy}, h_{yy} имеет четную степень (см. (3, 4)).

Ленинградский государственный педагогический институт
им. А. И. Герцена

Поступило
25 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Nirenberg, Comm. Pure and Appl. Math., 6, № 1 (1953). ² J. Schauder, Studia Math., 5, 34 (1934). ³ А. В. Погорелов, Матем. сборн., 31, в. 1 (1952).
⁴ И. Я. Бакельман, ДАН, 116, № 5 (1957).

Н. Н. ВОРОБЬЕВ

О КОАЛИЦИОННЫХ ИГРАХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 15 IX 1958)

Теория кооперативных игр наталкивается в своем развитии на значительные трудности. Принципы оптимального поведения игроков в условиях возможности их объединения в кооперации сформулированы пока только в отдельных случаях (см., например, ⁽¹⁻³⁾). Поэтому представляется естественным, опираясь на такой сравнительно изученный класс игр, как бескоалиционные игры ⁽⁴⁾ (в литературе их обычно не совсем удачно называют некооперативными играми), исследовать игры, в некотором смысле близкие к ним. В настоящей заметке излагаются результаты рассмотрения так называемых коалиционных игр, включающих бескоалиционные как естественный частный случай.

1. Предварительные понятия и обозначения. Пусть I — некоторое множество, каждому элементу i которого сопоставлено множество S_i . Для любого непустого $K \subset I$ декартово произведение $\prod_{i \in K} S_i$ будем обозначать через S_K , а под S_Δ будет пониматься некоторый фиксированный объект произвольной природы, который обозначим через ψ . Здесь и далее не будет делаться различия между одноэлементным множеством и его единственным элементом. Так, в частности, мы вместо $S_{\{i\}}$ для $i \in I$ будем писать S_i .

Элементы S_K удобно понимать как такие функции f на K , что $f(i) \in S_i$ для любого $i \in K$.

Если $f \in S_K$ и $L \subset I$, то под f_L понимается функция f , рассматриваемая только на $K \cap L$. Очевидно, $f_L = f_{K \cap L}$. Для $K_1, K_2 \subset I$, $K_1 \cap K_2 = \Delta$ функция $f \in S_{K_1 \cup K_2}$ будет иногда изображаться как (f_{K_1}, f_{K_2}) . Кроме того, будем считать, что $f_\Delta = \psi$.

Функции $f' \in S_K$ и $f'' \in S_L$ называются согласованными, если $f'_L = f''_{K \cap L}$. Если $f \in S_K$, а $f^* \in S_L$, то через $f_{K \cap L} \cdot f^*$ обозначается функция из S_K , согласованная с $f_{K \cap L}$ и с $f^*_{K \cap L}$.

Всякое семейство \mathfrak{K} подмножеств I , содержащее вместе с любым $K \subset I$ все его подмножества, будем называть комплексом подмножеств I . Комплексы подмножеств удобно рассматривать как абстрактные комплексы остовов (см., например, ⁽⁵⁾), употреблять всю относящуюся к этому понятию комбинаторно-топологическую терминологию и пользоваться соответствующими обозначениями.

Максимальный остов T комплекса \mathfrak{K} (т. е. не являющийся гранью другого остова из \mathfrak{K}) называется крайним в \mathfrak{K} , если все его пересечения с остальными максимальными остовами из \mathfrak{K} содержатся в некотором одном (максимальном) пересечении. Если T — крайний остов \mathfrak{K} , то он обладает вершинами, не принадлежащими другим максимальным остовам из \mathfrak{K} . Эти вершины называются собственными вершинами T .

Подкомплекс \mathfrak{K}^* комплекса \mathfrak{K} называется его нормальным подкомплексом, если в \mathfrak{K} существует такой крайний остов T , что \mathfrak{K}^* получается из \mathfrak{K}

удалением из него звезд всех собственных вершин T . Комплекс \mathfrak{R} называется регулярным, если существует такая последовательность его подкомплексов $\mathfrak{R}_0 \supset \mathfrak{R}_1 \supset \dots \supset \mathfrak{R}_n$, что $\mathfrak{R}_0 = \mathfrak{R}$, $\mathfrak{R}_n = \Lambda$, а комплекс \mathfrak{R}_{i+1} ($i = 0, 1, \dots, n-1$) является нормальным подкомплексом \mathfrak{R}_i .

Если R_1, R_2, K — множества вершин \mathfrak{R} , то будем называть R_1 и R_2 K -разделенными в \mathfrak{R} , если R_1 и R_2 не пересекаются одновременно с одной и той же компонентой комплекса $\mathfrak{R} \setminus \bigcup_{i \in K} O_{\mathfrak{R}} i$ (здесь $O_{\mathfrak{R}} i$ — звезда i в \mathfrak{R}).

2. Согласованные семейства мер и их продолжения. Далее мы ограничимся рассмотрением случая, когда множество S_I конечно. Пусть $L \subset K \subset I$, а μ — меры на S_K . Тогда мера

$$\sum_{f_{K \setminus L} \in S_{K \setminus L}} \mu(f_L, f_{K \setminus L})$$

на S_L называется проекцией μ на S_L и обозначается через μ_L . Все меры предполагаются далее вероятностными.

Пусть $K, L \subset I$, а μ' и μ'' — две меры соответственно на S_K и S_L . Эти меры называются согласованными, если $\mu'_K \cap L = \mu''_K \cap L$.

Если \mathfrak{R} — комплекс подмножеств I , то через $\mu_{\mathfrak{R}}$ будем обозначать семейство мер вида $\mu^{(K)}$ на S_K ($K \in \mathfrak{R}$). Семейство мер $\mu_{\mathfrak{R}}$ называется согласованным, если входящие в него меры попарно согласованы. Мера μ на S_I называется продолжением согласованного семейства $\mu_{\mathfrak{R}}$, если μ согласована с каждой мерой из $\mu_{\mathfrak{R}}$. Очевидно, в этом случае должно быть $\mu^{(K)} = \mu_K$.

Теорема 1. Для того чтобы каждое согласованное семейство мер $\mu_{\mathfrak{R}}$ имело продолжение, необходимо и достаточно, чтобы комплекс \mathfrak{R} был регулярным.

3. Меры, марковские относительно комплекса. Пусть μ — вероятностная мера на S_I . Для $K, R \subset I$, $R \cap K = \Lambda$, $f_K \in S_K$ и $f_R \in S_R$ можно рассматривать условные вероятности

$$\mu_{R|K} (f_R | f_K) = \frac{\mu_{R \cup K} (f_R, f_K)}{\mu_K (f_K)}.$$

Мера μ на S_I называется марковской относительно комплекса \mathfrak{R} , если для любых $K \in \mathfrak{R}$, $R_1, R_2 \subset I$, которые K -разделены в \mathfrak{R} , $f_{R_1} \in S_{R_1}$, $f_{R_2} \in S_{R_2}$ и $f_K \in S_K$ имеет место

$$\mu_{R_1 \cup R_2 | K} ((f_{R_1}, f_{R_2}) | f_K) = \mu_{R_1 | K} (f_{R_1} | f_K) \mu_{R_2 | K} (f_{R_2} | f_K).$$

Теорема 2. Если комплекс \mathfrak{R} регулярен, то всякое согласованное семейство вероятностных мер $\mu_{\mathfrak{R}}$ имеет единственное марковское относительно \mathfrak{R} продолжение.

Введем еще одно обозначение. Если μ — мера на S_I , $K \subset I$ и μ_K^* — мера на S_K , то под $\mu \parallel \mu_K^*$ понимается такая мера на S_I , что ее проекция на S_K есть μ_K^* , ее проекция на $S_{I \setminus K}$ есть $\mu_{I \setminus K}$, и эти проекции независимы.

4. Определение коалиционных игр и их ситуаций равновесия. Пусть снова I — некоторое конечное множество, а \mathfrak{R} — комплекс его подмножеств. Элементы I называются игроками, а элементы \mathfrak{R} — коалициями. Сопоставим каждому игроку i конечное множество S_i , элементы которого назовем (индивидуальными) стратегиями этого игрока. Элементы S_K при $K \in \mathfrak{R}$ назовем коалиционными стратегиями коалиции K . Всякую пару вида (i, K) , где $i \in K \in \mathfrak{R}$, назовем коалиционером. Множество всех коалиционеров обозначим K . Как обычно, элементы S_I называются ситуациями, и на этом множестве определены для

каждого $x \in K$ принимающие вещественные значения функции H_x . Эти функции называются функциями выигрыша, а значение $H_x(f)$ — выигрышем коалиционера x в ситуации f . Упорядоченная четверка

$$\Gamma = \langle I, \mathfrak{R}, \{S\}_{i \in I}, \{H_x\}_{x \in K} \rangle \quad (*)$$

и называется коалиционной игрой.

Отличие процесса описанной игры от игры бескоалиционной состоит в том, что выбор каждым игроком его стратегии известен всем участникам каждой из коалиций, в которые данный игрок входит, и, как член различных коалиций, каждый игрок получает различные виды выигрышей.

Если f — некоторая ситуация, то может случиться, что игрок i , изменив надлежащим образом свою стратегию, увеличит все свои выигрыши, как бы ни изменяли при этом свои стратегии участники какой-либо из коалиций, в которые игрок i входит. Ясно, что такая ситуация не может удовлетворить игрока i , и он, изменяя свою стратегию, добьется иной, более выигрышной ситуации.

В связи с этим естественно ввести следующее определение ситуации равновесия. Ситуация f^* называется ситуацией равновесия игры Γ , если, каков бы ни был игрок i и его стратегия f_i , существует такое множество игроков K , входящее вместе с i в одну из коалиций, и такая коалиционная стратегия f_K этих игроков, что $H_{(i, K \cup i)}(f^* \parallel f_i \cup K) \leq H_{(i, K \cup i)}(f^*)$. Иными словами, f^* есть ситуация равновесия Γ , если для любого $i \in I$

$$\max_{f_i \in S_i} \min_{\substack{K \\ K \cup i \in \mathfrak{R}}} \min_{f_K \in S_K} H_{(i, K \cup i)}(f^* \parallel f_i \cup K) \leq H_{(i, K \cup i)}(f^*).$$

Содержательно равновесность ситуации состоит в том, что, если какой-либо из игроков i изменит в этой ситуации свою стратегию, то найдется такая группа игроков, входящая с i в одну коалицию, которая не допустит увеличения соответствующего выигрыша этого игрока. Таким образом, коалиционные игры являются моделью, отражающей (разумеется, в весьма неполном и схематичном виде) воздействие коллектива на отдельных его членов.

Коалиционная игра превращается в бескоалиционную, когда комплекс \mathfrak{R} состоит из изолированных точек. Как легко проверить, в этом случае приведенное выше определение ситуации равновесия совпадает с известным определением ситуации равновесия Нэша для таких игр.

Как и в бескоалиционных играх, наличие ситуации равновесия в только что определенном смысле является сравнительно редким исключением. В случае бескоалиционных игр это обстоятельство преодолевается введением смешанных стратегий и ситуаций в смешанных стратегиях, среди которых ситуации равновесия имеются уже для весьма широких классов игр. Сходное положение дел имеет место и для коалиционных игр, однако для них дело значительно осложняется, во-первых, тем, что «смешанный» совместный образ действий нескольких игроков не определяется смешанными стратегиями каждого из них, а во-вторых, тем, что один игрок может участвовать в нескольких коалициях.

5. Смешанные ситуации в коалиционных играх. Если Γ — коалиционная игра (*), то для $K \in \mathfrak{R}$ вероятностная мера μ на S_K называется смешанной коалиционной стратегией коалиции K .

Игра Γ называется регулярной, если регулярен комплекс \mathfrak{R} ее коалиций.

Для регулярной игры Γ всякое согласованное семейство смешанных коалиционных стратегий имеет марковское продолжение. Все такие продолжения будем называть смешанными ситуациями игры Γ . Под выигрышем $H_x(\mu)$ коалиционера $x = (i, k)$ смешанной ситуации μ понимается

математическое ожидание

$$\sum_{f \in S_I} H_{(i, k)}(f) \mu_K(f_K) \mu_{I \setminus K}(f_{I \setminus K}).$$

Смешанная ситуация μ^* в игре Γ называется смешанной ситуацией равновесия этой игры, если, каков бы ни был игрок i и его индивидуальная стратегия f_i , существуют такая коалиция K и такая ее коалиционная стратегия f_K , что $K \cup i \in \mathfrak{K}$ и $H_{(i, K \cup i)}(\mu^* \| f_{K \cup i}) \leq H_{(i, K \cup i)}(\mu^*)$ для любого $i \in I$.

$$\max_{f_i \in S_i} \min_{K \cup i \in \mathfrak{K}} \min_{f_K \in S_K} H_{(i, K \cup i)}(\mu^* \| f_{K \cup i}) \leq H_{(i, K \cup i)}(\mu^*).$$

Теорема 3. *Всякая регулярная коалиционная игра имеет смешанные ситуации равновесия.*

Если комплекс \mathfrak{K} нульмерен, то теорема 3 превращается в известную теорему Нэша ⁽⁴⁾ о бескоалиционных играх.

6. Все предыдущие определения и теоремы были приведены для случая конечных игр в целях упрощения формулировок. В общем случае имеют место сходные утверждения, однако необходимость рассмотрения σ -алгебр измеримых множеств на каждом из множеств S_K ($K \in \mathfrak{K}$), а также вероятностей перехода вместо условных вероятностей делают все формулировки весьма громоздкими.

Поступило
28 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Neumann, O. Morgenstern, *Theory of Games and Economic Behavior*, Princeton, 1953. ² L. S. Shapley, *Contrib. to the Theory of Games*, 2, 307 (1953). ³ L. S. Shapley, *ibid.*, p. 343. ⁴ J. Nash, *Ann. Math.*, 54, 286 (1951). ⁵ П. С. Александров, *Комбинаторная топология*, 1947.

О. А. ЗИЗА

О НЕКОТОРЫХ ПОДСИСТЕМАХ ОРТОГОНАЛЬНЫХ СИСТЕМ ФУНКЦИЙ

(Представлено академиком П. С. Александровым 12 IX 1958)

Ортонормированная (ON) система функций $\{\varphi_n(x)\}$, $n = 1, 2, \dots$, заданных на отрезке $[a, b]$, называется системой сходимости, если из условия $\sum c_n^2 < \infty$ следует сходимость ряда $\sum c_n \varphi_n(x)$ почти всюду на $[a, b]$ для любых вещественных c_n . Система сходимости $\{\varphi_n(x)\}$ называется системой строгой сходимости, если из условия $\sum c_n^2 = \infty$ следует расходимость ряда $\sum c_n \varphi_n(x)$ почти всюду на $[a, b]$.

Если $\{\varphi_n(x)\}$ является системой сходимости при любом порядке функций, то она называется системой безусловной сходимости. Аналогично определяется система безусловной строгой сходимости.

Д. Е. Меньшов показал ⁽¹⁾, что произвольная ON система функций содержит бесконечную часть, которая является системой сходимости, и поставил вопрос о возможности выбора из заданной ON системы подсистем безусловной и безусловной строгой сходимости.

Теорема 1. Пусть ON система функций $\{\varphi_n(x)\}$, $n = 1, 2, \dots$, $x \in [a, b]$, обладает следующим свойством: существует такая измеримая конечная почти всюду функция $\varphi(x) \geq 0$, что

$$|\varphi_n(x)| \leq \varphi(x), \quad n = 1, 2, \dots, \quad x \in [a, b]. \quad (1)$$

Тогда $\{\varphi_n(x)\}$ содержит бесконечную подсистему безусловной сходимости.

Наметим доказательство. Обозначим через E_ε множество меры большей, чем $b - a - \varepsilon$ ($\varepsilon > 0$ произвольно мало), на котором $\varphi(x)$ ограничена. Можно построить такую последовательность номеров $\{m_k\}$ и такую ON систему $\{\xi_k(x)\}$, что функции $\xi_k(x)$ ограничены в совокупности константой и системы $\{\xi_k(x)\}$ и $\{\varphi_{m_k}(x)\}$ эквивалентны на E_ε (т. е. почти всюду на E_ε ряды $\sum c_k \xi_k(x)$ и $\sum c_k \varphi_{m_k}(x)$ сходятся или расходятся одновременно при любом одинаковом в обоих рядах порядке членов).

Используя произвольность $\varepsilon > 0$ и применяя диагональный процесс, нетрудно показать, что достаточно доказательство теоремы провести для случая, когда $\varphi(x) \equiv \text{const}$.

Не уменьшая общности, можно считать, что $|\varphi_n(x)| \leq 1$. Пользуясь тем, что коэффициенты Фурье по ON системе любой функции, суммируемой с квадратом, стремятся к нулю, выделим из $\{\varphi_n(x)\}$ подсистему $\{\varphi_{n_k}(x)\}$, $k = 1, 2, \dots$, так, чтобы

$$\left| \int_a^b \varphi_{n_1}^{p_1}(x) \varphi_{n_2}^{p_2}(x) \dots \varphi_{n_k}^{p_k}(x) \varphi_{n_{k+1}}(x) dx \right| < \varepsilon_{k+1}(p_1, \dots, p_k), \\ p_j = 0, 1, 2, \quad j = 1, \dots, k, \quad k = 1, 2, \dots,$$

где $\{\varepsilon_{k+1}(p_1, \dots, p_k)\}$ — достаточно быстро стремящаяся к нулю последовательность положительных чисел. Можно сделать это так, чтобы затем было возможно построить ON систему $\{\psi_k(x)\}$, $k = 1, 2, \dots$, эквивалентную на $[a, b]$ $\{\varphi_{n_k}(x)\}$ и такую, что

$$\int_a^b \psi_1^{p_1}(x) \psi_2^{p_2}(x) \dots \psi_k^{p_k}(x) \psi_{k+1}(x) dx = 0, \quad (2)$$

$$p_j = 0, 1, 2, \quad j = 1, \dots, k, \quad k = 1, 2, \dots$$

Изменим произвольным образом порядок функций в системе $\{\psi_k(x)\}$, и пусть $\{\lambda_m(x)\}$, $m = 1, 2, \dots$, — получающаяся при этом система. Определим теперь функции $\chi_l(x)$, $l = 0, 1, \dots$, равенствами (ср. (2))

$$\chi_0(x) \equiv 1,$$

$$\chi_l(x) = \lambda_{m_1+1}(x) \lambda_{m_2+1}(x) \dots \lambda_{m_r+1}(x),$$

если $l = 2^{m_1} + 2^{m_2} + \dots + 2^{m_r}$, $0 \leq m_1 < m_2 < \dots < m_r$.

При $l = 2^n$ имеем

$$\chi_{2^n}(x) = \lambda_{n+1}(x), \quad n = 0, 1, \dots \quad (3)$$

Используя метод ортогонализации функций на продолженном интервале ((3), стр. 83) и опираясь на свойство (2) системы $\{\psi_k(x)\}$, мы можем так доопределить функции $\chi_l(x)$ на отрезке $[b, c]$ ($c > b$), чтобы получить на $[a, c]$ ортогональную систему, удовлетворяющую условию

$$\int_a^c \chi_{2^n}^2(x) dx = \alpha^2,$$

где α^2 не зависит от n .

Назовем N -м ядром системы $\{\chi_l(x)\}$ функцию

$$K_N(x, t) = \sum_{l=0}^N \chi_l(x) \chi_l(t) \left(\int_a^c \chi_l^2(y) dy \right)^{-1/2}.$$

К системе $\{\chi_l(x)\}$ на $[a, c]$ с так определенным ядром применима после некоторых изменений в формулировке и доказательстве, одна из теорем Алексича ((4), теорема 1). Из этой теоремы получаем, что ряд $\sum a_l \chi_l(x)$ сходится почти всюду на $[a, b]$, если $a_l = 0$ для $l \neq 2^n$, $n = 0, 1, \dots$, и $\sum a_l^2 < \infty$. В силу (3) отсюда следует, что ряд $\sum c_k \psi_k(x)$, а значит и ряд $\sum c_k \varphi_{n_k}(x)$, сходится почти всюду на $[a, b]$ при любом порядке членов, если только $\sum c_k^2 < \infty$. Таким образом, $\{\varphi_{n_k}(x)\}$ является системой безусловной сходимости.

Е. К. Рябова (5) на основе работы Н. А. Сенчищева (6) указала следующее необходимое и достаточное условие существования у заданной ON системы $\{\varphi_n(x)\}$ подсистемы $\{\varphi_{n_k}(x)\}$ такой, что из расходимости ряда $\sum c_k^2$ следует расходимость почти всюду ряда $\sum c_k \varphi_{n_k}(x)$:

Найдется такая последовательность номеров $\{m_k\}$, $k = 1, 2, \dots$, что для любого множества E положительной меры

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \int_E |\varphi_{m_k}(x)| dx > 0. \quad (4)$$

Можно показать, что это условие достаточно также и в том случае, если потребовать, чтобы при условии $\sum c_k^2 = \infty$ ряд $\sum c_k \varphi_{n_k}(x)$ расходился

почти всюду при любом порядке членов. Поэтому на основании теоремы 1 получаем, что справедлива

Теорема 2. Для того чтобы ОН система функций $\{\varphi_n(x)\}$, ограниченных в совокупности по модулю некоторой измеримой конечной почти всюду функцией $\varphi(x)$, содержала подсистему безусловной строгой сходимости, необходимо и достаточно выполнение условия (4).

Теорема 3. Лакунарная тригонометрическая система функций является системой безусловной строгой сходимости.

Для доказательства удобно взять систему в комплексной форме

$$\{e^{in_k x}\}, \quad n_{k+1}/n_k \geq q > 1, \quad k = 1, 2, \dots; \quad 0 \leq x \leq 2\pi.$$

Так как (см. (7), стр. 141)

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \gamma_k e^{in_k x} = \sum_{m=1}^P \sum_{k=-\infty}^{\infty} \gamma_k^{(m)} e^{in_k^{(m)} x}, \quad 2\gamma_k = a_k - ib_k, \quad \text{где } n_{k+3}^{(m)}/n_k^{(m)} \geq 3,$$

то достаточно свойство безусловной сходимости доказать для системы $\{e^{in_k^{(m)} x}\}$, $n_{k+1}^{(m)}/n_k^{(m)} \geq 3$, где m фиксировано.

Переставим произвольным образом функции в рассматриваемой системе, и пусть $\{e^{ir_s x}\}$ — получаемая при этом система. Образует (см. (2)) систему $\{\xi_l(x)\} = \Pi \{e^{ir_s x} / \sqrt{2\pi}\}$. Можно показать, что ряд $\sum \alpha_l \xi_l(x)$ сходится почти всюду на $[0, 2\pi]$, если равны 0 коэффициенты α_l , стоящие при $\xi_l(x) \neq e^{ir_s x}$, и $\sum |\alpha_l|^2 < \infty$. Это делается методом, подобным тому, которым в теореме 1 доказывается аналогичное утверждение для функций $\chi_l(x)$.

Отсюда легко следует, что система $\{e^{in_k x}\}$ является системой безусловной сходимости. А так как в доказательстве того утверждения, что ряд $\sum \gamma_k e^{in_k x}$ расходится почти всюду на $[0, 2\pi]$ при условии $\sum |\gamma_k|^2 = \infty$ (см. (7), стр. 123), нигде не учитывается порядок функций $e^{in_k x}$, то этим завершается доказательство теоремы 3.

В заключение пользуюсь случаем выразить свою глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР Д. Е. Меньшову за постановку задачи и помощь при ее решении.

Примечание при корректуре. После того, как эта работа была подготовлена к печати, автору стало известно, что С. Б. Стечкин одновременно с автором доказал теорему, аналогичную теореме 1 (предполагая вместо (1) ограниченность норм функций $\varphi_n(x)$ в L_p , $p > 2$), и теорему, несколько более общую, чем теорема 3.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Menshoffs, Bull. Soc. Math. de France, **64** (1936). ² G. Alexits, Acta Math. Acad. Sci. Hung., **8**, № 3—4 (1957). ³ С. Качмаж, Г. Штейнгауз, Теория ортогональных рядов, М., 1958. ⁴ G. Alexits, Acta Math. Acad. Sci. Hung., **4**, № 3—4 (1953). ⁵ Е. К. Рябова, Уч. зап. Казанск. ун-в., **116**, № 5 (1956). ⁶ Н. А. Сенчищев, ДАН, **62**, 31 (1948). ⁷ А. Зигмунд, Тригонометрические ряды, М.—Л., 1939.

С. Р. КОГАЛОВСКИЙ

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КЛАССЫ МОДЕЛЕЙ

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 9 IX 1958)

Задачей настоящей заметки является установление таких структурных характеристик универсальных классов моделей, которые были бы чисто категорийными и потому легко переносимыми на любую подкатегорию категории всех моделей (фиксированного типа), — переносимыми в том смысле, что позволяли бы внутренним образом, в рамках рассматриваемой подкатегории, охарактеризовать классы, универсальные в ней. Эта задача до конца разрешается для классов моделей с конечными и счетными множествами основных предикатов и частично в общем случае.

В п. 1 рассматриваются некоторые внутренние (т. е. определяемые через отношение порядка) операции замыкания для подмножеств полной решетки. Основные результаты заметки, о содержании которых сказано выше, содержатся в п. 2. Результаты п. 2 используются в п. 3 для установления собственно алгебраических структурных характеристик универсальных классов алгебр.

Заметим, что в доказательствах основных теорем существенно используется лемма 1, а следовательно, и аксиома выбора.

Пусть S — некоторое семейство непустых множеств. S -множество называется *минимальным* относительно данного его линейного упорядочения, если ни для какого его элемента x_0 подмножество $\{x < x_0\}$ не является S -множеством.

Лемма 1. У всякого S -множества существует минимальное относительно некоторого упорядочения S -подмножество, которое или конечно или не имеет последнего (относительно этого упорядочения) элемента и, следовательно, есть обобщение некоторой возрастающей цепи своих подмножеств, не принадлежащих S .

1. Будем говорить, что на множестве M определено Lim -пространство, если задано семейство сходящихся линейно упорядоченных множеств вместе с однозначно определенными пределами этих множеств, являющимися элементами M . Вместе с Lim -пространством естественным образом определяется операция замыкания для подмножеств M .

Пусть \mathfrak{L} — некоторая полная решетка. Рассматриваемые ниже Lim -пространства предполагаются определенными на \mathfrak{L} .

Lim -пространство, в котором сходящимися множествами являются все цепи (упорядоченные по включению), а пределами — их точные нижние (верхние) грани, будем называть Inf -пространством (Sup -пространством). Очевидно, что семейство Inf -замкнутых множеств (замкнутых множеств Inf -пространства) образует топологию. То же верно для Sup -пространства и определенного ниже i -пространства.

Лемма 2. Если Inf -замкнутое (Sup -замкнутое) множество содержит нижнюю (верхнюю) подполурешетку \mathfrak{N} , то оно содержит некоторую полную нижнюю (верхнюю) подполурешетку $\mathfrak{P} \supset \mathfrak{N}$.

Нижним пределом линейно упорядоченного множества $\{x_i\}$ называется элемент $\liminf_{i \rightarrow \infty} x_i = \sup(\inf x_i)$. Двойственно определяется $\limsup_{i \rightarrow \infty} x_i$.

Будем говорить, что множество $\{x_i\}$ *и-сходится*, если нижние пределы всех его конфинальных подмножеств совпадают. *Lim-пространство*, в котором сходящимися являются *и-сходящиеся* множества, а пределами этих множеств — их нижние пределы, будем называть *и-пространством*.

и-пространством (*ӣ-пространством*) будем называть такое *Lim-пространство*, в котором сходящимися являются все линейно упорядоченные множества, а пределами этих множеств — их нижние (верхние) пределы.

Лемма 3. *Множество тогда и только тогда и-замкнуто (ӣ-замкнуто), когда оно Sup-замкнуто (Inf-замкнуто) и является полной нижней (верхней) подполурешеткой.*

Lim-пространство будем называть компактным, если из $\bigcap_{i \in I} F_i = \Lambda$, где F_i — замкнутые множества, следует $\bigcap F_j = \Lambda$ для некоторого конечного подмножества $J \subset I$, и компактным в сильном смысле, если у всякого линейно упорядоченного множества имеется сходящееся конфинальное подмножество. Очевидно, что *и-пространство* и *ӣ-пространство* компактны в сильном смысле. Легко показать, что у любой последовательности (типа ω) подмножеств счетного множества M имеется *и-сходящаяся* (в решетке всех подмножеств M) подпоследовательность. Однако, как показал Н. И. Черных, *и-пространство* вообще не компактно. Следовательно, то же верно для *Inf-пространства* и *Sup-пространства*, как более тонких, чем *и-пространство*, в следующем смысле.

Lim-пространство L_1 называется более тонким, чем *Lim-пространство* L_2 , в обозначении $L_1 \leq L_2$, если всякое линейно упорядоченное множество, сходящееся в L_1 , сходится в L_2 и имеет в L_2 тот же предел. *Lim-пространства* L_1 и L_2 называются сравнимыми, если $L_1 \leq L_2$ или $L_2 \leq L_1$.

2. Рассматриваемые ниже модели предполагаются однотипными. Предполагается также, что в число основных предикатов входит тождество, понимаемое относительно в смысле ⁽¹⁾, т. е. отношение эквивалентности \equiv , удовлетворяющее следующей системе условий:

$$\{(x_1) \dots (x_{v_i}) (y_1) \dots (y_{v_i}) [P_i(x_1, \dots, x_{v_i}) \wedge x_1 \equiv y_1 \wedge \dots \wedge x_{v_i} \equiv y_{v_i} \rightarrow \\ \rightarrow P_i(y_1, \dots, y_{v_i})]\}_{i \in I},$$

где $\{P_i\}_{i \in I}$ — множество всех основных предикатов.

Через $\mathfrak{Q}(M)$ будем обозначать решетку всех моделей, определенных на множестве M . По определению, $\mathfrak{M}_1 \leq \mathfrak{M}_2$ для $\mathfrak{M}_1, \mathfrak{M}_2 \in \mathfrak{Q}(M)$, если тождественное отображение M на себя есть гомоморфное отображение модели \mathfrak{M}_1 на модель \mathfrak{M}_2 (см. ⁽²⁾).

Будем рассматривать абстрактные в смысле ⁽²⁾ классы моделей. Класс K назовем *Inf-замкнутым*, в обозначении $K = \text{Inf}(K)$, если для всякого множества M множество K -моделей в $\mathfrak{Q}(M)$ *Inf-замкнуто*. Аналогично определяются *Sup-, ..., ӣ-замкнутые* классы.

Следуя А. Тарскому ⁽³⁾, класс всех подмоделей всех моделей из класса K будем обозначать через $S(K)$, класс всех объединений цепей K -подмоделей — через $\bigcup(K)$, а наименьший мультипликативно замкнутый класс, содержащий K , через $P(K)$.

Лемма 4. *Всякий универсальный класс и-замкнут.*

Отсюда следует компактность универсальных классов моделей со счетными множествами основных предикатов.

Из лемм 2 и 4 следует:

Теорема 1. *Если семейство L моделей универсального класса K таково, что всевозможные конечные прямые произведения L -моделей принадлежат K , то $P(L) \subset K$.*

Эта теорема может быть доказана и без использования аксиомы выбора. Теорема 1 является частной по отношению к теореме 3 Вота ⁽⁹⁾.

Лемма 5. $S(K) \subset u(K)$ и $\cup(K) \subset u(K)$ для всякого класса K .

Из лемм 4, 5 и теоремы 1.2 из ⁽³⁾ легко следует:

Теорема 2. Класс моделей со счетным множеством основных предикатов тогда и только тогда универсален, когда он u -замкнут.

С помощью леммы 1 легко доказывается:

Теорема 3. Класс K тогда и только тогда универсален, когда u -замкнут всякий класс $K_{n_1, \dots, n_g, \dots}$ редукций (в смысле ⁽³⁾) K -моделей.

В общем случае u -замкнутости класса не достаточно для его универсальности.

Введем в рассмотрение аксиомы следующих видов:

$$(\{x_i\})[(\bigvee \Phi_j(x_{j_1}, \dots, x_{j_{v_j}}))_{j \in J}], \quad (1)$$

$$(\exists \{x_i\})[(\bigwedge \Phi_j(x_{j_1}, \dots, x_{j_{v_j}}))_{j \in J}], \quad (2)$$

где $x_{j_1}, \dots, x_{j_{v_j}} \in \{x_i\}$; Φ_j — основные предикаты или их отрицания. Будем говорить, что модель \mathfrak{M} удовлетворяет аксиоме (1), если для всякого множества $\{x_i\}$ ее элементов истинно хотя бы одно утверждение из $\{\Phi_j(x_{j_1}, \dots, x_{j_{v_j}}))_{j \in J}\}$. Двойственно определяется удовлетворение аксиоме (2) в \mathfrak{M} .

Пусть $\{x_i\}$ — опорное множество модели \mathfrak{M} ; D — ее диаграмма (в смысле ⁽⁴⁾). Тогда, очевидно, класс всех моделей, в которые \mathfrak{M} не вложима изоморфно, определяется аксиомой $(\{x_i\})[\sim D]$. Отсюда видно, что класс K тогда и только тогда определим системой аксиом вида (1), когда $K = S(K)$.

Пусть класс K определяется системой Σ аксиом вида (1). Говорим, что аксиома (1) из Σ Σ -минимальна относительно данного упорядочения множества J , если ни для какого $j_0 \in J$ системы Σ и Σ' , полученная из Σ заменой аксиомы (1) аксиомой $(\{x_i\})[(\bigvee \Phi_j)_{j < j_0}]$, не эквивалентны (т. е. определяют разные классы). Σ -минимальность аксиомы (1) означает, что для всякого $j_0 \in J$ существует модель $\mathfrak{M}_{j_0} \in K$, удовлетворяющая аксиоме $(\exists \{x_i\})[(\bigwedge \sim \Phi_j)_{j < j_0}]$. Пользуясь леммой 1 (и понятием Σ -минимальности аксиомы вида (1)), легко показать, что если класс K u -замкнут, то он определим системой аксиом вида (1) с конечными J . Отсюда следует:

Теорема 4. Все u -замкнутые классы и только они универсальны и мультипликативно замкнуты.

Отсюда следует компактность универсальных мультипликативно замкнутых классов.

Теорема 5. Пусть класс K таков, что для всякого множества M множество K -моделей в $\mathfrak{Q}(M)$ замкнуто в некотором компактном в сильном смысле Lim -пространстве (на $\mathfrak{Q}(M)$), сравнимом с u -пространством. Тогда K — универсальный класс.

Из леммы 3 и теоремы 4 следует:

Теорема 6 (ср. ⁽⁵⁾). Класс $K = P(K)$ тогда и только тогда универсален, когда $K = S(K) = \text{Sup}(K)$.

Теорема 7. Гомоморфно замкнутый класс K тогда и только тогда универсален, когда $K = S(K) = \text{Inf}(K)$.

Результаты, содержащиеся в этом пункте, естественно приводят к следующей проблеме: верно ли то, что класс K тогда и только тогда универсален, когда для всякого множества M множество K -моделей в $\mathfrak{Q}(M)$ замкнуто в некотором внутреннем Lim -пространстве решетки $\mathfrak{Q}(M)$? Если да, то как определяется это Lim -пространство? Для каких видов аксиоматизируемости первый вопрос решается положительно?

3. Класс алгебр назовем Inf -замкнутым, если для всякой алгебры \mathfrak{A} множество K -конгруэнций на \mathfrak{A} Inf -замкнуто, или, что то же, если для

всякого множества M имеет место $K \cap \mathfrak{L}(M) = \mathfrak{L}_A(M) \cap N$, где $\mathfrak{L}_A(M)$ — множество всех алгебр, определенных на M , а N — некоторое множество моделей, Inf -замкнутое в $\mathfrak{L}(M)$. Аналогично определяются Sup -, ... \mathfrak{u} -замкнутые классы алгебр.

Воспользовавшись соответствующими теоремами из п. 2, нетрудно убедиться в справедливости следующих теорем.

Теорема 8. *Класс алгебр со счетным множеством основных предикатов тогда и только тогда универсален, когда он \mathfrak{u} -замкнут.*

Теорема 9. *Класс K алгебр тогда и только тогда универсален, когда \mathfrak{u} -замкнут всякий класс $K_{n_1, \dots, n_k, \dots}$ редуций K -алгебр.*

Теорема 10. *Класс алгебр тогда и только тогда универсален и мультипликативно замкнут, когда он \mathfrak{u} -замкнут.*

Теорема 11. *Класс алгебр $K = P(K)$ тогда и только тогда универсален, когда он Sup -замкнут и замкнут относительно образования подалгебр (ср. (5)).*

Теорема 12. *Класс K алгебр тогда и только тогда квазипрimitивен (в смысле (6)), когда он содержит единичную алгебру \mathfrak{E} (в смысле (7)) и $K = \underline{u}(K)$, или, что то же, когда $\mathfrak{E} \in K = S(K) = P(K) = \text{Sup}(K)$ (ср. (8)).*

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
20 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Мальцев, Матем. сборн., 1, № 3 (1936). ² А. И. Мальцев, ДАН, 109, № 2 (1956). ³ A. Tarski, Proc. Acad. Wetensch., A, 47 (1954). ⁴ A. Robinson, Complete Theories, Amsterdam, 1956. ⁵ А. И. Мальцев, ДАН, 120, № 2 (1958). ⁶ А. И. Мальцев, ДАН, 108, № 2 (1956). ⁷ А. И. Мальцев, ДАН, 119, № 6 (1958). ⁸ А. И. Мальцев, ДАН, 120, № 1 (1958). ⁹ R. Vaught, Proc. Internat. Congr. Math., 1954, 2, Amsterdam, 1954.

А. Л. КРЫЛОВ

ПЕРВАЯ КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ
УРАВНЕНИЙ ПАРАБОЛИЧЕСКОГО ТИПА В БАНАХОВОМ
ПРОСТРАНСТВЕ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 1 IX 1958)

1. В нашей заметке ⁽³⁾ показано, что для уравнения

$$(1 + 3u_x^2 + u_y^2)u_{xx} + 4u_xu_yu_{xy} + (1 + u_x^2 + 3u_y^2)u_{yy} = 0 \quad (1)$$

существует и единственно решение $u(x, y)$ в круге $\Omega (x^2 + y^2 \leq 1)$, принимающее на окружности $\Gamma (x^2 + y^2 = 1)$ значение $\varphi_1(\gamma)$ и в центре значение φ_0 ; при этом решение есть функция x и y , аналитическая внутри круга и непрерывная вплоть до границы, т. е. граничные значения принимаются в классическом смысле. Там же сформулирована общая теорема с указанием некоторого весьма широкого класса задач, для которого, в отличие от линейного случая, возможна аналогичная постановка первой краевой задачи для уравнения второго порядка в области с вырожденной границей.

Задача (1) может быть истолкована как задача о стационарном положении «нелинейной мембраны», потенциальная энергия которой дается формулой

$$J(u) = \int_{\Omega} \{(u_x^2 + u_y^2)^2 + (u_x^2 + u_y^2)\} dx dy \quad (2)$$

(уравнение (1) является уравнением Лагранжа для $J(u)$). Оказывается, что, в отличие от «линейной мембраны» с энергией деформации

$$J'(u) = \int_{\Omega} (u_x^2 + u_y^2) dx dy,$$

мембрану (2) можно закрепить не только по линиям, но и в отдельных точках.

В настоящей заметке эти результаты распространены на уравнения «нелинейной теплопроводности» вида

$$u_t = [(1 + 3u_x^2 + u_y^2)u_{xx} + 4u_xu_yu_{xy} + (1 + u_x^2 + 3u_y^2)u_{yy}.$$

Для этого уравнения ставится первая краевая задача в цилиндре любой высоты T над кругом Ω с выколотым центром.

2. Определения. Пусть Ω — ограниченная область в m -мерном пространстве $x = (x_1, \dots, x_m)$ с границей Γ , состоящей из многообразий $m-1, m-2, \dots, 1, 0$ измерений (Ω и Γ таковы, что для них верны теоремы вложения С. Л. Соболева ⁽¹⁾). $Q = \Omega \times [0, T]$ — цилиндр в пространстве (x, t) «над» Ω с боковой поверхностью $S = \Gamma \times [0, T]$. Обозначим через W замыкание гладких функций $u(x)$, равных нулю вне Ω_δ в метрике

$W_p^{(1)}$; через Z и P — замыкания гладких функций $u(x, t)$, равных нулю вне $\Omega_s \times [0, T]$ в метриках

$$\|u\|_Z = \left\{ \int_Q \left[\sum_{i=1}^m u_{x_i}^2(x, t) \right]^{p/2} dx dt \right\}^{1/p}; \quad \|u\|_P = \|u\|_Z + \|u_t\|_{L_2(Q)}.$$

Рассмотрим функцию $F(u_{x_1}, \dots, u_{x_m})$ и функционалы

$$J_1(u) = \int_{\Omega} F(u_{x_1}, \dots, u_{x_m}) dx; \quad J_2(u) = \int_Q F(u_{x_1}, \dots, u_{x_m}) dx dt$$

на функциях соответственно W и Z со следующими свойствами (мы ограничимся наиболее существенными свойствами).

А. $J_i(u)$ ($i = 1, 2$) задают из W , Z топологию нуля, эквивалентную основной топологии.

Б. $J_i(u)$ ($i = 1, 2$) равномерно выпуклы на W и Z , т. е., если $J_i(u) \leq d + \varepsilon$, $J_i(v) \leq d + \varepsilon$ и $J_i\left(\frac{u+v}{2}\right) \geq d$, то $J(u-v) \leq \alpha(\varepsilon)$, где $\alpha(\varepsilon) \rightarrow 0$ при $\varepsilon \rightarrow 0$.

$$\text{В. } \sum_{k=1}^m F_{u_{x_i} u_{x_k}}(u_{x_1}, \dots, u_{x_m}) \xi_i \xi_k \geq \mu \sum_{i=1}^m \xi_i^2, \quad \mu > 0.$$

Рассмотрим в Q уравнение

$$u_t - \sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial x_i} (F_{u_{x_i}}(u_{x_1}, \dots, u_{x_m})) = f(x, t) \quad (3)$$

и условия

$$u|_S = 0; \quad u|_{t=0} = \varphi(x). \quad (4)$$

Обобщенным решением задачи (3) — (4) будем называть функцию $u(x, t) \in P$, принадлежащую W на всех сечениях Q плоскостями $t = t_0$ и слабо непрерывную по t как элемент W_m , удовлетворяющую интегральному тождеству

$$[u_t, \zeta] + \left[\sum_{i=1}^m F_{u_{x_i}}(u_{x_1}, \dots, u_{x_m}), \zeta_{x_i} \right] = [f_1, \zeta] \quad (5)$$

для всех $\zeta \in Z$. Здесь и далее квадратными скобками обозначено скалярное произведение в Q , круглыми в Ω .

3. Теорема. *Обобщенное решение задачи (3) — (4) существует и единственно.*

Единственность решения получается сразу: разность $v(x, t)$ двух решений $u_1(x, t)$ и $u_2(x, t)$ удовлетворяет интегральному тождеству

$$[v_t, \zeta] + \sum_{i=1}^m [a_i^2 v_{x_i}, \zeta_{x_i}] = 0$$

и $v(x, 0) = 0$; a_i — положительные функции, зависящие от $u_1(x, t)$ и $u_2(x, t)$. Взяв $\zeta = v$, получим

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \|v\|_{L_2(\Omega)}^2 + A^2(t) = 0, \quad \|v\|_{t=0}^2 = 0,$$

т. е. $\|v\| \equiv 0$, что и требовалось доказать.

Существование решения доказывается методом Галеркина, усиленным вариационными соображениями.

Метод Галеркина. Выбираем полную в W и ортонормированную в $L_2(\Omega)$ систему векторов $\{\phi^n(x)\} \in W$, взяв $\phi^0 = \varphi(x)/\|\varphi\|_{L_2}$. Согласно обшей схеме метода Галеркина в нелинейных задачах (см., например, (2)) строим последовательность приближенных решений уравнения (5) в виде

$$u^n(x, t) = \sum_{k=0}^n C_k^n(t) \phi^k(x).$$

От $u^n(x, t)$ требуем удовлетворения уравнениям

$$(u_t^n, \phi^l) + \sum_{i=1}^m (F_{u_{x_i}}(u_{x_1}, \dots, u_{x_m}), \phi_{x_i}^l) = (f, \phi^l), \quad (5')$$

$$l = 0, 1, \dots, n, \quad t \in [0, T].$$

Из системы (5') и требования $u^n(x, 0) = \varphi(x)$ получим для определения $C_k^n(t)$ систему обыкновенных дифференциальных уравнений, разрешенных относительно производных, а именно

$$\dot{C}_k^n(t) + \Phi(C_0^n, C_1^n, \dots, C_n^n) = f_k(t), \quad k = 0, 1, \dots, n;$$

$$C_0^n(0) = \|\varphi\|_{L_2}; \quad C_k^n(0) = 0, \quad k = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Для решения $u^n(x, t)$ системы (5') имеет место равенство

$$\int_0^\tau \|u_t^n\|_{L_2}^2 dt + \int_\Omega F(u_{x_1}^n, \dots, u_{x_m}^n) dx - \int_\Omega F(\varphi_{x_1}, \dots, \varphi_{x_m}) dx = \int_0^\tau (f, u_t^n) dt$$

для любого $\tau \in [0, T]$. (Оно получается, если систему (5') умножить на столбец $C_i^n(t)$, сложить и проинтегрировать по t от 0 до τ .) Так как $f \in L_2(Q)$, то

$$\frac{1}{2} \int_0^\tau \|u_t^n\|_{L_2}^2 dt + \int_\Omega F(u_{x_1}^n, \dots, u_{x_m}^n) dx \leq$$

$$\leq \int_\Omega F(\varphi_{x_1}, \dots, \varphi_{x_m}) dx + \frac{1}{2} \int_0^\tau \|f\|_{L_2}^2 dt. \quad (7)$$

Это неравенство дает нам равномерную по τ и по n оценку для $\int_0^\tau \sum_{k=0}^n \dot{C}_k^n dt$, что сразу позволяет (например, в силу теорем вложения (1)) ограничить сверху и сумму $\sum_{k=0}^n C_k^n(t)$ равномерно по n и $t \in [0, T]$. Но из существования апри-

орной оценки для решения системы обыкновенных уравнений (6) следует и существование решения (удовлетворяющего данным начальным условиям) во всем интервале $[0, T]$ (а не только в окрестности $t = 0$). Таким образом, мы действительно можем построить все функции $u^n(x, t)$. В силу оценки (7) и результатов (1) существует подпоследовательность $\{u^{n_k}\}$ такая, что

$$u^{n_k} \xrightarrow{L_2(Q)} u^0, \quad u_t^{n_k} \xrightarrow{L_2(Q)} u^0, \quad u_{x_i}^{n_k} \xrightarrow{L_p(Q)} u_{x_i}^0. \quad (8)$$

Однако равенств (8) не достаточно для перехода к пределу в (5) из-за наличия нелинейного члена. Поэтому приходится прибегнуть к дополнительным рассуждениям.

Рассмотрим эллиптическое уравнение в Ω с правой частью, зависящей от параметра $t \in [0, T]$:

$$\sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial x_i} [F_{u_{x_i}}(u_{x_1}, \dots, u_{x_m})] = g(x, t), \quad (9)$$

и будем искать решения $u(x, t)$, обращающиеся при каждом t в нуль на Γ , т. е. будем искать решение $u(x, t)$ в цилиндре Q , обращающееся в нуль на границе $S = \Gamma \times [0, T]$.

Обобщенным решением уравнения (9) с нулевым граничным условием на S будем называть функцию $u(x, t)$, принадлежащую W на почти всех сечениях Q плоскостями $t = t_0$ и удовлетворяющую уравнению

$$\sum_{i=1}^m [F_{u_{x_i}}(u_{x_1}, \dots, u_{x_m}), \zeta_{x_i}] = [g, \zeta] \quad (10)$$

для всех $\zeta \in Z$.

Лемма 1. Обобщенное решение уравнения (9) существует и единственно. Им является функция $u^0(x, t)$, дающая минимум функционалу

$$J(g, u) \equiv \int_Q [F(u_{x_1}, \dots, u_{x_m}) - g(x, t)] dx dt$$

на классе Z .

Лемма 2. Обозначим через Z_n подмножество Z функций вида $v = \sum_{k=1}^n d_k(t) \psi^k$. Пусть $g^n \xrightarrow{L_2(Q)} g^0$ (слабо) и пусть $v^n(x, t)$ — решение вариационной задачи для $J^n = J(u, g^n)$ на Z_n . Тогда, если известно, что $v^n \xrightarrow{L_2(Q)} v^0$, то $v^n \xrightarrow{Z} v^0$, причем $v^0(x, t)$ дает решение вариационной задачи для $J(u, g^0)$, и, значит (по лемме 2) удовлетворяет интегральному тождеству (10).

Возвращаясь к решению параболического уравнения, заметим, что галеркинские приближения $u^n(x, t)$ удовлетворяют условиям леммы 2, если положить $g^n = f - u_t^n$, $g^0 = f - u_t^0$ и учесть равенства (8) (первое и второе).

Так как для $u^0(x, t)$ имеет место $u_t^0(x, t) \in L_2(Q)$, то $u^0(x, t) \xrightarrow{L_2(Q)} \varphi(x)$ при $t \rightarrow 0$, а из оценки (7) и результатов (1) следует, что $u^0(x, t) \xrightarrow{W} \varphi(x)$ при $t \rightarrow 0$ (слабо). При $p > m$ отсюда в силу теорем вложения (1) следует непрерывность решения в \bar{Q} и принятие начальных и граничных условий в классическом смысле (в том числе и на вырожденной границе Γ_s , $s < m - 1$).

Функция $u^0(x, t_0)$ является при почти всех $t_0 \in [0, T]$ обобщенным решением краевой задачи для эллиптического уравнения

$$\sum_{i=1}^m \frac{\partial}{\partial x_i} (F_{u_{x_i}}(u_{x_1}, \dots, u_{x_m})) = g(x, t_0)$$

с нулевым граничным условием.

Теорема может быть обобщена на уравнения более общего вида (в том числе на уравнения высших порядков и на системы).

Автор приносит благодарность С. Л. Соболеву за внимание, проявленное в этой работе.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. ² М. А. Красносельский, Усп. матем. наук, 9, в. 3 (1954). ³ А. Л. Крылов, ДАН, 115, № 1 (1957).

В. ПОНОМАРЕВ

О МНОГОЗНАЧНЫХ ОТОБРАЖЕНИЯХ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПРОСТРАНСТВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 31 X 1958)

1. Сводка элементарных понятий и свойств. В работе ⁽¹⁾ содержатся элементарные основы теории многозначных непрерывных отображений (главным образом бикомпактных) пространств. Наряду с отображением f пространства X на пространство Y , ставящим в соответствие каждой точке $x \in X$ множество $fx \subseteq Y$, рассматривается обратное отображение f' , ставящее в соответствие каждой точке $y \in Y$ множество $f'y = \mathcal{E}(x, y \in fx)$ всех $x \in X$, для которых $y \in fx$. Мы рассматриваем в дальнейшем лишь такие отображения f , при которых все fx замкнуты в Y и все $f'y$ замкнуты в X . Легко видеть, что $(f')' = f$. Непрерывность определяется по Коши: ко всякой окрестности Ofx множества fx должна существовать такая окрестность Ox точки x , что $fOx \subseteq Ofx$.

Целесообразны следующие обозначения. Наряду с обычным (мы будем называть его «большим») образом $fM = \bigcup_{x \in M} fx$ множества $M \subseteq X$ определяется «малый» образ: $f^{\sharp}M = \mathcal{E}(y, f'y \subseteq M)$. Для всякого $N \subseteq Y$ большой образ $f'N$ и малый образ $f^{\flat}N = (f')^{\sharp}N = \mathcal{E}(x, fx \subseteq N)$ при отображении f' называются соответственно большим и малым прообразами при отображении f . Большой и малый образы (а значит, прообразы) взаимно дополнительных множеств взаимно дополнителны. Непрерывность отображения f означает, что большой прообраз всякого замкнутого (малый прообраз: всякого открытого) в Y множества замкнут (открыт) в X . Отображения, при которых большой прообраз открытого (малый прообраз замкнутого) открыт (замкнут), называются ⁽¹⁾ косо непрерывными. Отображение называется замкнутым (открытым), если большой образ всякого замкнутого (открытого) в X множества замкнут (открыт) в Y . Замкнутость (открытость) данного отображения равносильна непрерывности (косой непрерывности) обратного отображения, поэтому понятно, почему замкнутые непрерывные отображения образуют столь естественный класс: это отображения, непрерывные в обе стороны. Отображения, одновременно непрерывные и косо непрерывные, называются сильно непрерывными. Классическое в теории однозначных отображений включение $f[M] \subseteq [fM]$ для любого $M \subseteq X$ (квадратные скобки означают замыкание) характеризует косо непрерывные отображения, тогда как непрерывность отображения характеризуется включением $[f'N] \subseteq f'[N]$ для всех $N \subseteq Y$. Замкнутость отображения f характеризуется включением $[fM] \subseteq f[M]$ для всех $M \subseteq X$, а открытость — включением $[f^{\sharp}M] \subseteq f^{\sharp}[M]$. Поэтому отображения, для которых одновременно выполняются условия $[fM] = f[M]$, $[f'N] = f'[N]$, суть не что иное как отображения в обе стороны сильно непрерывные, или, что то же самое, в обе стороны замкнутые и открытые.

2. Продолжение отображений на бикомпактные расширения. Отображение f пространства X на пространство Y называется X -бикомпактным (или просто бикомпактным), соответственно Y -бикомпакт-

ым, если все $f'u$, соответственно все fx , бикомпактны; отображения f , в обе стороны непрерывные (т. е. непрерывные и замкнутые) и в обе стороны (т. е. X - и Y -) бикомпактные, называются совершенными.

Пусть $X \subseteq \tilde{X}$, $Y \subseteq \tilde{Y}$ и f есть (многозначное) отображение пространства X на Y . Пусть \tilde{f} есть непрерывное отображение пространства \tilde{X} на \tilde{Y} , являющееся продолжением отображения f (т. е. $\tilde{f}x = fx$ для всех $x \in X$). Это продолжение назовем двусторонним, если обратное отображение \tilde{f}' к отображению \tilde{f} непрерывно и является продолжением отображения f' . Двустороннее продолжения характеризуются тем, что они и их обратные отображают соответственно $\tilde{X} \setminus X$ на $\tilde{Y} \setminus Y$ и $\tilde{Y} \setminus Y$ на $\tilde{X} \setminus X$. Основным результатом является

Теорема 1. *Всякое Y -бикомпактное замкнутое непрерывное отображение T_1 -пространства X на T_1 -пространство Y продолжается в замкнутое непрерывное отображение уолмановского расширения ωX на ωY . Среди всех многозначных отображений пространства X на Y все совершенные отображения и только они допускают двустороннее продолжение в непрерывное отображение \tilde{f} пространства ωX на ωY .*

Отображение \tilde{f} определяется однозначно, а именно следующим образом: если $\xi = \{A\} \in \omega X$ (т. е. $\{A\}$ есть максимальная центрированная система замкнутых в X множеств), то полагаем $\tilde{f}\xi = \bigcap_{A \in \xi} \Phi_A \subseteq \omega Y$, где $\Phi_B \subseteq \omega Y$ для замкнутого $B \subseteq Y$ определяется как $\mathcal{E}(\eta \in \omega Y, B \in \eta)$.

В доказательстве основную роль играют формулы

$$\tilde{f}\Phi_A = \Phi_{fA}, \quad (\tilde{f})'\Phi_B = \Phi_{f'B}$$

для замкнутых $A \subseteq X$ и $B \subseteq Y$.

Следствие. *Пусть f — совершенное отображение T_1 -пространства X на T_1 -пространство Y . Если одно из этих пространств есть G_δ в своем уолмановском расширении (или, будучи нормальным, полно в смысле Чеха), то тем же свойством обладает и второе пространство.*

Переходим к случаю хаусдорфовых бикомпактных расширений, естественно приводящих — в силу известных результатов Ю. М. Смирнова — к рассмотрению пространств близости ⁽²⁾. Многозначное отображение пространства близости X на пространство близости Y назовем равномерным, если для любых близких в X множеств A_1 и A_2 множества fA_1 и fA_2 близки в Y . Эквивалентное условие: для любых далеких в Y множеств B_1 и B_2 множества $f^b B_1$ и $f^b B_2$ далеки в X . Отображение f называется сильно равномерным, если для любых двух далеких в Y множеств B_1 и B_2 прообраз одного из них далек от малого прообраза другого. Оказывается, что всякое сильно равномерное отображение косо непрерывно, а если оно Y -бикомпактно, то и сильно непрерывно. Это позволяет дать определение сильной равномерности в терминах подчинения ⁽³⁾ в виде любого из следующих двух эквивалентных между собой требований: а) если $B < V$ в Y (где B замкнуто, V открыто), то $f^b B < f^b V$ в X ; б) если $B < V$ в Y , то $f'B < f'V$.

Основным результатом является следующее обобщение теоремы Ю. М. Смирнова ⁽²⁾.

Теорема 2. *Пусть X, Y — пространства близости, а vX, vY — соответствующие им (однозначно определенные) бикомпактные расширения. Сильно равномерные Y -бикомпактные отображения f пространства X на Y и только эти отображения продолжаются в сильно непрерывные отображения \tilde{f} бикомпакта vX на бикомпакт vY .*

Отображение \tilde{f} строится так: если $\xi = \{H\} \in vX$, т. е. $\{H\}$ — v -конец ⁽³⁾, то $\tilde{f}\xi = \bigcap_{H \in \xi} [fH]_{vY} \subseteq vY$.

В частности, для нормальных пространств и элементарного ⁽³⁾ подчинения в них получаем:

Следствие. *Всякое сильно непрерывное Y -бикомпактное отображение нормального пространства X на нормальное пространство Y может быть продолжено в сильно непрерывное отображение пространства βX на βY .*

3. Многозначные отображения пространств, удовлетворяющих тем или иным требованиям «компактности». Теоремы 3 и 4 являются окончательными в силу симметрии относительно X и Y ; они полностью покрывают теоремы, в однозначном случае доказанные Ханаи ⁽⁴⁾.

Теорема 3. Пусть f — совершенное отображение пространства X на пространство Y . Если одно из двух пространств X и Y локально бикомпактно, то тем же свойством обладает и второе пространство.

Теорема 4. Пусть f — замкнутое непрерывное Y -компактное отображение нормального пространства X на нормальное пространство Y . Если X счетно паракомпактно, то Y обладает тем же свойством.

Для паракомпактных (сильно паракомпактных) пространств доказана:

Теорема 5. Пусть f — открытое совершенное отображение паракомпактного (сильно паракомпактного) пространства X на хаусдорфово пространство Y . Тогда Y также паракомпактно (сильно паракомпактно).

Эта теорема является обобщением теоремы Ханаи ⁽⁴⁾, утверждающей, что паракомпактность сохраняется при отображениях, обратных к однозначным замкнутым непрерывным бикомпактным отображениям.

В симметрической (относительно X и Y) форме мы можем высказать лишь следующее предложение.

Теорема 5'. Пусть f — совершенное отображение хаусдорфова пространства X на хаусдорфово пространство Y . Если отображение f и его обратное f^{-1} сильно непрерывны (или, что то же, открыты), то из паракомпактности одного из двух пространств X и Y следует паракомпактность другого.

Как известно, псевдокомпактными пространствами называются вполне регулярные пространства, в которых во всякое локально конечное открытое покрытие можно вписать конечное.

Теорема 6. Вполне регулярное пространство Y , являющееся сильно непрерывным Y -бикомпактным образом псевдокомпактного пространства X , само псевдокомпактно.

Псевдокомпактные пространства характеризуются тем, что все непрерывные функции на них ограничены. Значительным усилением этого свойства является:

Теорема 7. Всякое сильно непрерывное Y -бикомпактное отображение псевдокомпактного пространства X в паракомпактное Y является отображением в некоторый лежащий в Y бикомпакт.

Пространство X называется (в данной точке) периферически бикомпактным (кратко: π -бикомпактным), если (в этой точке) оно имеет открытую базу, элементы которой обладают бикомпактными границами.

Теорема 8. Пусть f — совершенное, в обе стороны открытое отображение T_1 -пространства X на T_1 -пространство Y , при котором каждое $f^{-1}y$ связно и состоит более чем из одной точки. Если X при этом π -бикомпактно, то Y локально бикомпактно, а тогда (по теореме 3) локально бикомпактно и X .

Для однозначных отображений получается следующая (насколько мне известно, тоже новая) теорема.

Теорема 8'. Пусть f — непрерывное, одновременно замкнутое и открытое отображение π -бикомпактного T_2 -пространства X на T_2 -пространство Y . Если прообразы $f^{-1}y$ всех точек $y \in Y$ суть многоточечные связные бикомпакты, то оба пространства X и Y локально бикомпактны.

При доказательстве теоремы 8 попутно доказывается, что непрерывное открытое отображение π -бикompактного пространства X на пространство Y , при котором все $f'u$ связны и имеют бикompактные границы, всегда замкнуто.

Теорема 9. При замкнутом непрерывном Y -бикompактном отображении f π -бикompактного пространства X на пространство Y , при котором множества $f'u$ связны и имеют бикompактную границу, пространство Y π -бикompактно во всякой своей точке однозначности (т. е. такой точке $y \in Y$, которая не содержится ни в каком многоточечном множестве $f^{-1}y$).

В частности, имеем:

Следствие. Если f — однозначное непрерывное замкнутое отображение π -бикompактного пространства X на пространство Y , при котором для каждой точки $y \in Y$ множество $f^{-1}y$ связно и имеет бикompактную границу, то Y также π -бикompактно.

4. Легко видеть, что при однозначном замкнутом непрерывном отображении образ локально связного пространства локально связан. Обобщением этого факта является

Теорема 10. Пусть f — замкнутое (многозначное) сильно непрерывное X -бикompактное отображение локально связного T_1 -пространства X на T_1 -пространство Y , при котором множество всех fx всюду плотно в пространстве $*Y$ (см. (1)), т. е. для любого непустого открытого множества V в Y множество $f^{-1}V \neq \Lambda$; тогда Y также локально связно.

Простые примеры подтверждают существенность содержащегося в теореме условия.

Работа написана под руководством П. С. Александрова, и я пользуюсь случаем выразить ему искреннюю благодарность.

Кафедра высшей геометрии и топологии
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
31 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Пономарев, ДАН, 118, № 6, 1081 (1958). ² Ю. М. Смирнов, Матем. сборн., 31 (73), 543 (1952). ³ П. Александров, В. Пономарев, ДАН, 121, № 4, 575 (1958). ⁴ S. Nani, Proc. Japan. Acad., 30, 285 (1954).

И. И. ПЯТЕЦКИЙ-ШАПИРО
ОБ ОДНОЙ ПРОБЛЕМЕ Э. КАРТАНА

(Представлено академиком М. В. Келдышем 6 IX 1958)

Область D в n -мерном комплексном пространстве называется однородной, если для любой пары точек z_1 и $z_2 \in D$ существует аналитический автоморфизм D , переводящий z_1 в z_2 . Область D называется симметрической, если для каждой точки $z_0 \in D$, существует такой аналитический автоморфизм φ_0 , что 1) $\varphi_0 z = z$ тогда и только тогда, когда $z = z_0$; 2) φ_0^2 — тождественное преобразование. Известно ⁽¹⁾, что всякая ограниченная симметрическая область D является однородной.

Э. Картан ⁽¹⁾ перечислил все ограниченные симметрические области. Он показал также, что при $n=2$ и 3 любая ограниченная однородная область является симметрической. Э. Картан поставил вопрос, любая ли ограниченная однородная область в n -мерном комплексном пространстве является симметрической. А. Борель ⁽²⁾ дал частичное решение этого вопроса, показав, что ограниченная однородная область с полупростой транзитивной группой аналитических автоморфизмов является симметрической областью.

В настоящей заметке приводится пример несимметрической ограниченной однородной области в 5-мерном комплексном пространстве.

Положим

$$Z = \begin{pmatrix} z_1 & z_2 \\ z_3 & z_4 \end{pmatrix}, \quad U = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}.$$

Интересующая нас область H состоит из пар (Z, U) , для которых матрица $\frac{1}{i}(Z - \bar{Z}) - U\bar{U}' - \bar{U}U'$ положительно определена. Иными словами, H состоит из таких точек $(z_1, z_2, z_3, u_1, u_2)$, что

$$y_1 - |u_1|^2 > 0, \quad y_3 - |u_2|^2 > 0, \\ (y_1 - |u_1|^2)(y_3 - |u_2|^2) > (y_2 - \operatorname{Re} u_1 \bar{u}_2)^2, \quad y_k = \operatorname{Im} z_k, \quad k = 1, 2, 3.$$

Докажем, что область H может быть отображена на ограниченную область. Заметим, что H содержится в области H_1

$$y_1 - |u_1|^2 > 0, \quad y_3 - |u_2|^2 > 0, \quad \frac{y_1 + y_3}{2} - y_2 > 0.$$

Отображение H_1 на ограниченную область

$$|t_1|^2 + |t_2|^2 < 1, \quad |t_3|^2 + |t_4|^2 < 1, \quad |t_5| < 1$$

задается формулами

$$t_1 = \frac{z_1 - i}{z_1 + i}, \quad t_2 = \frac{2u_1}{z_2 + i}, \quad t_3 = \frac{z_3 - i}{z_3 + i}, \quad t_4 = \frac{2u_2}{z_3 + i}, \quad t_5 = \frac{w - i}{w + i},$$

где $w = \frac{z_1 - z_3}{2} - z_2$.

Докажем, что область H однородна. Легко проверить, что следующие преобразования являются автоморфизмами H .

$$\text{I. } U \rightarrow U + C, \quad Z \rightarrow Z + i(\bar{C}U' + U\bar{C}') + \frac{i}{2}(C\bar{C}' + \bar{C}C'), \text{ где } C = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

II. $U \rightarrow U, \quad Z \rightarrow Z + B$, где B — любая вещественная симметрическая матрица второго порядка.

III. $U \rightarrow AU, \quad Z \rightarrow AZA'$, где A — любая вещественная квадратная невырожденная матрица второго порядка.

Пусть $(Z, U) \in H$. С помощью преобразований первого типа точку (Z, U) мы можем перевести в точку вида $(Z_1, 0)$. Далее подходящим преобразованием второго типа точку $(Z_1, 0)$ переведем в точку $(iY, 0)$, где Y — некоторая вещественная симметрическая положительно-определенная матрица второго порядка. Посредством преобразования третьего типа точку $(iY, 0)$ можно перевести в точку $(iE, 0)$. Таким образом, любая точка с помощью некоторого аналитического автоморфизма может быть переведена в точку $(iE, 0)$, и, следовательно, область H однородна.

Покажем, что наша область H не является симметрической. Совокупность точек границы области H , для которых

$$y_1 = |u_1|^2, \quad y_3 = |u_2|^2, \quad y_2 = \operatorname{Re} u_1 \bar{u}_2,$$

является остовом границы, т. е. множеством, на котором любая ограниченная аналитическая в H и непрерывная в \bar{H} функция достигает своего максимума. Вещественная размерность остова равна 7. Легко проверить, что в 5-мерном комплексном пространстве существует 11 неэквивалентных ограниченных симметрических областей. Из них вещественная размерность остова равна 7 только у двух, а именно:

- 1) $|t_1|^2 + |t_2|^2 + |t_3|^2 < 1, |t_4| < 1, |t_5| < 1;$
- 2) $|t_1|^2 + |t_2|^2 < 1, |t_3|^2 + |t_4|^2 < 1, |t_5| < 1.$

Любые две точки границы области H , не принадлежащие остову, эквивалентны, т. е. существует аналитический автоморфизм области H , переводящий одну из них в другую. Последним свойством не обладает ни одна из указанных выше симметрических областей. Следовательно, наша область не является симметрической областью.

Можно показать, что область 4-мерного комплексного пространства (z_1, z_2, z_3, u) , выделенная неравенствами $y_1 - |u|^2 > 0, (y_1 - |u|^2)y_2 - y_3^2 > 0, y_k = \operatorname{Im} z_k, k=1, 2, 3$, обладает аналогичными свойствами, т. е. является однородной, не симметрической областью. Рассмотренные в настоящей статье области являются ограниченными областями Зигеля 2-го рода, которые были введены автором ⁽³⁾ в связи с теорией автоморфных функций от многих комплексных переменных.

Отделение прикладной математики
Математического института им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
6 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Cartan, Abhandl. Math. Sem. Hamburg, 11, 116 (1935). ² A. Borel, Proc. Nat. Acad. Sci., 40, 12, 1147 (1954). ³ И. И. Пятенский-Иппаро, ДАН, 113, № 5 (1957).

Н. Н. САНДАКОВА

О РАЗБИЕНИЯХ ДИРИХЛЕ ДЛЯ n -МЕРНЫХ ФЕДОРОВСКИХ ГРУПП

(Представлено академиком И. Н. Векуа 13 IX 1958)

Пусть задана n -мерная федоровская группа G движений в евклидовом пространстве W и выбрана некоторая точка A этого пространства, и пусть $\{A_G\}$ — совокупность всех тех точек, которые получаются из точки A рассматриваемой федоровской группой. Совокупность областей Дирихле точек системы $\{A_G\}$ образует некоторое разбиение пространства W на выпуклые многогранники, которые будем называть разбиением Дирихле (D) , соответствующим данной группе G и данному выбору точки A . Если точка A — не неподвижная точка группы G , то отдельные области этого разбиения будут фундаментальными областями группы G .

Для $G = T$, где T — группа параллельных переносов, Г. Ф. Вороной дал алгоритм разыскания разбиений (D) для любого фиксированного числа измерений n . Я использую для разыскания разбиений (D) , связанных с $\{A_G\}$, метод «пустого шара», предложенный Б. Н. Делоне ⁽²⁻⁴⁾ и разработанный для любой дискретной системы точек.

Согласно этому методу рассмотрим разбиение (L) n -мерного пространства W на многогранники L . Ввиду того, что разбиения (L) и (D) дуальны, задача сводится к разысканию для системы $\{A_G\}$ разбиений (L) .

В любой G есть подгруппа параллельных переносов T , поэтому из $\{A_G\}$ можно выделить решетку $\{A_T\}$, некоторый основной ее репер $\overline{\mathfrak{A}}(\overline{a}_1 \overline{a}_2 \dots \overline{a}_n)$ принимаем за координатный.

Пусть

$$f = a_{11}x_1^2 + \dots + a_{nn}x_n^2 + 2a_{12}x_1x_2 + \dots + 2a_{ik}x_ix_k + \dots + 2a_{n,n-1}x_nx_{n-1} \quad (1)$$

метрическая форма репера $\overline{\mathfrak{A}}$. Если начало репера $\overline{\mathfrak{A}}$ выбрать в каком-нибудь из центров тяжести Фробениуса, группу G можно записать так:

$$y_i = b_{i1}x_1 + b_{i2}x_2 + \dots + b_{in}x_n + c_i, \quad (2)$$

где b_{ik} — целые числа, а c_i — некоторые рациональные числа, рассматриваемые по mod 1 (см., например, ⁽⁵⁾). Назовем $b_{i1}x_1 + b_{i2}x_2 + \dots + b_{in}x_n$ поворотной частью элемента группы, c_i — переносной частью. Коэффициенты a_{ik} называются метрическими параметрами группы; они могут принимать те значения, при которых (1) преобразуется в себя всеми матрицами (b_{ik}) , описывающими в репере $\overline{\mathfrak{A}}$ группу G_0 поворотных частей элементов группы G .

За независимые параметры g_1, g_2, \dots, g_r группы можно принять некоторые a_{ik} формы (1); все остальные a_{ik} будут выражаться как линейные комбинации независимых параметров:

$$a_{ik} = L_{ik}^1 g_1 + L_{ik}^2 g_2 + \dots + L_{ik}^r g_r, \quad (3)$$

где L_{ik}^l зависят от выбора основного репера $\overline{\mathfrak{A}}$, в котором мы записываем группу.

Линейное многообразие, задаваемое уравнениями (3), мы будем называть многообразием Бравэ и обозначать R_G . Многообразие Бравэ для группы G , но записанной в другом основном репере $\bar{\mathcal{U}}_1$ как $S^{-1}GS$, где матрица S' , транспонированная к S , есть матрица перехода от репера $\bar{\mathcal{U}}$ к реперу $\bar{\mathcal{U}}_1$, назовем эквивалентным многообразием Бравэ R_{G^s} . Эквивалентные многообразия Бравэ R_{G^s} определяют одну и ту же решетку Бравэ.

Совокупность многогранников L системы $\{A_G\}$, сходящихся в точке A , называется звездой L_A .

Ввиду правильности системы $\{A_G\}$ для разыскания разбиений (L) для $\{A_G\}$ достаточно найти звезду точки A , при этом точку A достаточно рассматривать в основном параллелепипеде, построенном на $\bar{\mathcal{U}}$. Координаты точки относительно $\bar{\mathcal{U}}$ обозначим x_i^0 , где $0 \leq x_i^0 \leq 1$.

Теорема 1. Вершины звезды L_A для любой группы G находятся внутри или на границе удвоенной области Дирихле $2D_{A_T}$ для решетки $\{A_T\}$.

Замечание 1. Если мы отнесем начало $\bar{\mathcal{U}}$ в точку A и построим параллелепипед M_A так, что плоскости его граней проходят через концы векторов $\bar{\mathcal{U}}$ и им противоположных векторов и перпендикулярны им, то вершины звезды L_A тем более лежат внутри или на границе M_A . Отсюда следует, что при фиксированных g_i ($i = 1, 2, \dots, r$) группы можно указать такой параллелепипед M , что вершины звезды для любой точки A из параллелепипеда, построенного на $\bar{\mathcal{U}}$, будут находиться внутри или на границе M .

При изменении параметров g_i группы координаты вершин M и, тем более, переносные части c_i собразов точки A , попавших в M , вообще говоря, не будут ограничены, но сказывается верна следующая теорема:

Теорема 2. В случае приведенного репера $\bar{\mathcal{U}}_3$ Эрмита—Минковского модули координат вершин M_A меньше некоторого положительного числа β_n , зависящего только от числа измерений n .

Доказательство этой теоремы получается из оценки отдельных членов определителей в числителях формул Крамера, которые дают координаты вершин параллелепипеда M_A , и применении оценки Минковского для синуса Штаудта репера $\bar{\mathcal{U}}_3$ в знаменателе этих формул.

Тогда параллелепипед M будет $|x_i| \leq \alpha$, где $\alpha = \beta_n + 1$. Число образцов точки A , попавших в M , будет не больше, чем $\sum_{s=1}^g \prod_{i=1}^n [\alpha - c_i^s + 1]$, где

g — порядок фактор-группы G/T , а $[\alpha - c_i^s + 1]$ — целая часть числа $\alpha - c_i^s + 1$. Обозначим эти точки A_M . Пусть дана группа G формулами (2) и $A(x_i^0)$, $A_1(x_i^{(1)})$, ..., $A_n(x_i^{(n)})$ — n -мерная совокупность $n+1$ вершин некоторого многогранника L звезды $L_{A(x_i^0)}$, где $A(x_i^0)$ — исходная точка A ; $A_p(x_i^{(p)})$ — какая-либо точка системы $\{A_G\}$.

Условие того, что точка A_p не лежит в шаре, описанном вокруг многогранника L , записывается, как можно показать, в следующем виде —

$$D_p(1, 2, \dots, n) = \begin{vmatrix} 0 & x_1^0 & x_2^0 & \dots & x_n^0 & 1 \\ \Delta_1 & x_1^{(1)} & x_2^{(1)} & \dots & x_n^{(1)} & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ \Delta_n & x_1^{(n)} & x_2^{(n)} & \dots & x_n^{(n)} & 1 \\ \Delta_p & x_1^{(p)} & x_2^{(p)} & \dots & x_n^{(p)} & 1 \end{vmatrix} \geq 0, \quad (4)$$

$$\Delta_i = \frac{\partial f}{\partial x_1^{(i)}} c_1^{(i)} + \frac{\partial f}{\partial x_2^{(i)}} c_2^{(i)} + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n^{(i)}} c_n^{(i)} + f(c_i^{(i)}), x_i^{(i)} = \sum_{k=1}^n b_{ik}^{(i)} x_k^0 + c_i^{(i)}, j=1, 2, \dots, n,$$

если алгебраическое дополнение элемента Δ_p больше нуля.

Будем называть точки $A(y_i)$ и $A'(y'_i)$ одинаковыми образами точек $A(x_i)$ и $A'(x'_i)$, если они получаются из точек $A(x_i)$ и $A'(x'_i)$ одной и той же подстановкой (2) группы G . Пусть \bar{W} — $(n+r)$ -мерное пространство параметров (x_i, g_j) и $B(x_i, g_j)$ — точка этого пространства. Под разбиением (L) для точки $B(x_i^0, g_j^0)$ будем понимать разбиение (L) пространства W , соответствующее точке $A(x_i^0)$ при фиксированных параметрах g_j^0 . Пусть (L') — разбиение для точки $B'(x'_i, g'_j)$, соответствующее точке $A'(x'_i)$.

Определения. Точка B называется точкой общего положения, если она имеет в пространстве \bar{W} такую $(n+r)$ -мерную окрестность, для каждой точки B' которой многогранники L' разбиения (L') и многогранники L разбиения (L) для точки B построены на одинаковых образах соответствующих им точек A' и A . Областью типа в пространстве \bar{W} , содержащей точку B , называется наибольшая такая окрестность точки B . Многогранник L назовем многогранником общего положения.

Из условий (4) следует:

Теорема 3. Если в пространстве имеется $(n+r)$ -мерная область \bar{W} , для каждой точки которой некоторые $n+2$ образов точки A конферичны, то эти образы конферичны и для любой точки из \bar{W} , и определитель (4) в пространстве \bar{W} тождественно равен нулю, и обратно.

Рассмотрим теперь приведенную пирамиду Φ Эрмита—Минковского. Пересечение $R_G^s \cap \Phi$, если оно непусто, назовем областью приведения Φ_G^s Эрмита—Минковского для данной группы G ; таких областей для G может быть несколько. Для нахождения какой-либо записи группы G в репере $\bar{\mathcal{U}}_3$ поступаем так: записываем G_0 в виде целочисленных матриц (v_{ik}) ; найдем многообразие R_G ; фиксируя в R_G произвольную точку $A(g_j)$, находим подстановку S , которая переводит точку $A(g_j)$ в точку пирамиды Φ . Тогда $R_G^s \cap \Phi$ будет одной из областей приведения Φ_G^s группы G и $S^{-1}GS$ будет записана для нее в репере $\bar{\mathcal{U}}_3$.

Для каждой области Φ_G^s и записи группы G в ней составляется конечная матрица D , состоящая из m строк, которые аналогичны строкам определителя (4) и соответствуют точкам A_M .

Для произвольной фиксированной системы n строк i_1, i_2, \dots, i_n матрицы D , для которых определитель $|c_{il}| \neq 0$ ($c_{il} = x_i^l$, если $l \neq n+1$ или $i \neq 1$; $c_{i, n+1} = 1$; $c_{1l} = x_1^0$), составляем определители $D_k(i_1, i_2, \dots, i_n)$ ($k = 1, 2, \dots, m$); среди них выбираем определители, тождественно равные нулю, пусть их будет $S_1 \geq n+1$; если, кроме того, $D^{(1)}$ — пересечение областей $D_k(i_1, i_2, \dots, i_n) > 0$ для всех $(m - s_1)$ оставшихся строк непусто, то многогранник L_1 , построенный на s_1 точках, будет многогранником общего положения. $D^{(1)}$ назовем областью пустоты многогранника L_1 .

Пусть построена совокупность многогранников

$$L_1, L_2, \dots, L_i \quad (5)$$

таких, что для них пересечение $D_i = D^{(1)} \cap D^{(2)} \cap \dots \cap D^{(i)}$ непусто. Следующую систему n строк выбираем так, чтобы $n-1$ точек, соответствующих некоторым $n-1$ строкам этой системы, были вершинами одной из непокрытых многогранниками этой совокупности грани Γ_A , проходящей через точку A . Если эта система не приводит к многограннику общего положения, то отбрасываем ее. Аналогично выбираем следующие системы n строк, пока не найдем такую, которая дает многогранник общего положения. Получаем многогранник L_{i+1} и область пустоты $D^{(i+1)}$.

Если $D_{i+1} = D_i \cap D^{(i+1)}$ непусто, то к совокупности многогранников (5) пристраиваем многогранник L^{i+1}

$$L_1, L_2, \dots, L_i, L_{i+1}; \quad (6)$$

аналогичным образом будем пристраивать следующие многогранники. Если же D_{i+1} окажется пустым, то в совокупности (5) выбираем те

$$L_{i_1}, L_{i_2}, \dots, L_{i_s}, \quad (7)$$

для которых $D^{i_1} \cap D^{i_2} \cap \dots \cap D^{i_s}$ непусто, и продолжаем совокупность (7) аналогично предыдущему случаю.

Наконец, получим конечную совокупность

$$L_1, L_2, \dots, L_k \quad (8)$$

из k многогранников такую, что ни один ее многогранник не имеет свободных граней Γ_A и что $D = D^{(1)} \cap D^{(2)} \cap \dots \cap D^{(k)}$ непусто.

Совокупность (8) многогранников составляет звезду L_A , а D , если оно является $(n+r)$ -мерной областью, есть область типа для этой звезды L_A .

Область \bar{W}_G : $0 \leq x_i \leq 1$, $g_i \in \Phi_G$ пространства \bar{W} разбивается на конечное число областей типов в силу конечности числа строк матрицы D .

В случае, когда $G = T$, рассматриваемый здесь метод, опирающийся в этом случае в основном на теорему 2, является новым методом для решения задачи Вороного, не использующим ни фундаментальной теоремы Вороного, ни принципа Эрмита, ни, алгоритма перестройки симплексов. Матрица D в этом случае не зависит от x_i^0 и области типа превращаются в пересечения областей типов Вороного с пирамидой Φ .

В заключение выражаю глубокую благодарность Б. Н. Делоне, под руководством которого выполнена данная работа.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
10 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Ф. Вороной, Исследование о примитивных параллелоэдрах, Собр. соч., 2, 1952, стр. 239. ² Б. Делоне, Proc. Intern. Math. Congress, Toronto, 1, 1924, p. 695. ³ Б. Делоне, Изв. АН СССР, ОМОН, № 6, 793 (1934). ⁴ Б. Н. Делоне, Усп. матем. наук, 3, 16 (1937). ⁵ H. Zassenhaus, Comm. Math. Helvetici, 21, 117 (1948).

И. Б. СИМОНЕНКО

КРАЕВАЯ ЗАДАЧА РИМАНА С НЕПРЕРЫВНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 2 IX 1958)

1°. Постановка задачи. Пусть C — контур, состоящий из $m+1$ простых замкнутых контуров типа Ляпунова C_0, C_1, \dots, C_m , ограничивающих связную область D^+ . Дополнительную к ней часть плоскости, состоящую из суммы m конечных односвязных областей D_k^- ($k=1, \dots, m$) и бесконечной области D_0^- , будем в дальнейшем для краткости называть также областью и обозначать через D^- . Класс функций, суммируемых со степенью p на контуре C , будем, как обычно, обозначать $L_p(C)$.

Формулируем задачу Римана следующим образом:

Найти функции Φ^\pm , аналитические* в D^\pm , имеющие почти всюду на контуре C предельные угловые значения $\Phi^\pm(t)$, принадлежащие $L_p(C)$ ($p > 1$), причем $\Phi^-(\infty) = 0$, и удовлетворяющие краевому условию

$$\Phi^+(t) = G(t) \Phi^-(t) + g(t), \quad (1)$$

где $g(t) \in L_p(C)$; $G(t)$ — непрерывная функция, нигде не обращающаяся в нуль.

Индексом задачи, как принято, назовем целое число $\kappa = \sum_{k=0}^m \kappa_k$,

где $\kappa_k = \frac{1}{2\pi} [\arg G(t)]_{C_k}$.

Приращение берется с учетом обхода. Последний считается положительным, если оставляет D^+ слева.

Задача Римана для случая, когда $G(t)$ и $g(t)$ удовлетворяют условию Гельдера, решена в замкнутой форме Ф. Д. Гаховым (1). Б. В. Хведелидзе обобщил это решение на случай многосвязной области (2) и g , суммируемой со степенью $p > 1$ (3).

В настоящей заметке мы покажем, что результаты Ф. Д. Гахова относительно краевой задачи Римана верны и тогда, когда $G(t)$ лишь непрерывна.

2°. Известно, что каждую суммируемую функцию можно представить в виде

$$\Phi(t) = \Phi^+(t) - \Phi^-(t), \quad (2)$$

где $\Phi^\pm(t)$ почти всюду являются предельными угловыми значениями функций $\Phi^\pm(z)$, аналитических в D^\pm . Представление (2) единственно, если предположить $\Phi^\pm(t) \in L_\delta(C)$ ($\delta > 0$) и $\Phi^-(\infty) = 0$.

* Мы рассматриваем лишь функции, представимые интегралом Коши.

Функции $\Phi^\pm(t)$ даются формулами Сохоцкого

$$\begin{aligned}\Phi^+(t) &= \frac{1}{2} \Phi(t) + \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{\Phi(\tau)}{\tau - t} d\tau, \\ \Phi^-(t) &= -\frac{1}{2} \Phi(t) + \frac{1}{2\pi i} \int_C \frac{\Phi(\tau)}{\tau - t} d\tau.\end{aligned}\quad (3)$$

Обоснование формул (3) на случай суммируемой Φ дано И. И. Приваловым (4). Б. В. Хведелидзе (3) показал, что принадлежность $\Phi(t)$ классу $L_p(C)$ ($p > 1$) влечет принадлежность $\Phi^+(t)$ и $\Phi^-(t)$ тому же классу $L_p(C)$ и сингулярный оператор $\frac{1}{\pi i} \int_C \frac{\Phi(\tau)}{\tau - t} d\tau$, в норме пространства $L_p(C)$

($p > 1$) есть оператор ограниченный, т. е. $\left(\int_C \left| \frac{1}{\pi} \int_C \frac{\Phi(\tau)}{\tau - t} d\tau \right|^p ds \right)^{1/p} \leq \leq M_p \left(\int_C |\Phi(t)|^p ds \right)^{1/p}$, где M_p — постоянная, не зависящая от Φ . Отсюда следует, что

$$\|\Phi^\pm\|_{L_p} \leq \frac{1}{2} \|\Phi\|_{L_p} + \frac{M_p}{2} \|\Phi\|_{L_p} = \frac{M_p + 1}{2} \|\Phi\|_{L_p},$$

где

$$\|\Phi\|_{L_p} = \left(\int_C |\Phi(t)|^p ds \right)^{1/p}.$$

Сказанное позволяет формулировать задачу Римана следующим образом:

Найти функцию Φ , принадлежащую классу $L_p(C)$ и удовлетворяющую краевому условию (1), где Φ^+ и Φ^- означают операторы, заданные равенствами (3).

В основе исследования лежит следующая простая идея. В случае $G = 1$ краевая задача Римана обращается в задачу о скачке и разрешима безусловно и однозначно в классе L_p . Оказывается, что малые отклонения коэффициента G от единицы не меняют характера решения. Это доказывается методом последовательных приближений. Переход к общему случаю производится при помощи приближения функции $\ln G$ функциями, удовлетворяющими условию Гельдера. Аналогичный прием использовался С. Г. Михлиным (5) в исследовании сингулярных интегральных уравнений с ядром Коши.

3°. Рассмотрим случай задачи Римана, когда $G(t)$ — измеримая функция, относительно которой выполняется условие

$$|G(t) - 1| \leq q < \frac{2}{1 + M_p}, \quad g(t) \in L_p(C) \quad (p > 1).$$

Вычитая из обеих частей (1) Φ^- , получим

$$\Phi(t) = [G(t) - 1] \Phi^-(t) + g(t). \quad (4)$$

Оператор $[G(t) - 1] \Phi^-$ является оператором сближения в пространстве $L_p(C)$. В самом деле:

$$\begin{aligned}\|[G(t) - 1] \Phi^-\|_{L_p} &= \left(\int_C |G(t) - 1|^p |\Phi^-|^p ds \right)^{1/p} \leq \\ &\leq q \left(\int_C |\Phi^-|^p ds \right)^{1/p} = q \frac{1 + M_p}{2} \|\Phi\|_{L_p}.\end{aligned}$$

Применяя принцип сжатых отображений, получаем, что задача (4), а следовательно и (1), безусловно разрешима и имеет единственное решение.

4°. Случай $\kappa_0 = \kappa_1 = \dots = \kappa_m = 0$. В этом случае $\ln G$ есть функция непрерывная. Приближим ее функцией f , удовлетворяющей условию Гельдера, так, чтобы выполнялось

$$|e^{(\ln G - f)} - 1| \leq q < \frac{2}{1 + M_p}. \quad (5)$$

Далее, методом Ф. Д. Гахова функцию $G_1(t) = e^f$ представим в виде отношения $G_1(t) = X^+(t)/X^-(t)$, где X^\pm — аналитические в областях D^\pm функции, непрерывные в замкнутых областях $D^\pm + C$ и нигде не обращающиеся в нуль.

Введем новые функции $\Phi_1^\pm = \Phi^\pm [X^\pm]^{-1}$, относительно которых задача 1) переписывается следующим образом:

$$\Phi_1^+ = \frac{G}{G_1} \Phi_1^- + \frac{g}{X^+}. \quad (6)$$

Коэффициент GG_1^{-1} ввиду условия (5) удовлетворяет требованиям пункта 3°. Поэтому задача (6), а вместе с ней и задача (1) в случае $\kappa_0 = \kappa_1 = \dots = \kappa_m = 0$ безусловно разрешимы и имеют единственное решение.

5°. Перейдем к исследованию самого общего случая.

а) $\kappa = 0$. Введем новые неизвестные функции

$$\Phi_*^+(z) = \prod_{k=1}^m (z - z_k)^{\kappa_k} \Phi^+(z), \quad \Phi_*^-(z) = \Phi^-(z) \quad (z_k \in D_k^-),$$

придем к задаче

$$\Phi_*^+ = G^* \Phi_*^- + g^*, \quad (7)$$

где

$$G^*(t) = \prod_{k=1}^m (t - z_k)^{\kappa_k} G(t), \quad g^*(t) = \prod_{k=1}^m (t - z_k)^{\kappa_k} g(t).$$

Отметим, что

$$\kappa_k^* = \frac{1}{2\pi} [\arg G^*]_{C_k} = 0, \quad k = 1, \dots, m; \quad \kappa_0^* = \frac{1}{2\pi} [\arg G^*]_{C_0} = \kappa = 0.$$

Поэтому на основании результатов п. 4° заключаем, что задача (6), а вместе с ней и задача (1) в случае $\kappa = 0$ безусловно разрешимы и имеют единственное решение.

б) $\kappa > 0$. Перепишем задачу (1) следующим образом:

$$\begin{aligned} & (t - z_0)^{-\kappa} \Phi^+(t) - (t - z_0)^{-\kappa} P_{\kappa-1}(t) = \\ & = (t - z_0)^{-\kappa} G(t) \Phi^-(t) + (t - z_0)^{-\kappa} g(t) - (t - z_0)^{-\kappa} P_{\kappa-1}(t), \end{aligned}$$

где $z_0 \in D^+$; $P_{\kappa-1}$ — многочлен степени не выше $\kappa - 1$, подобранный так, чтобы функция $(z - z_0)^{-\kappa} [\Phi^+(z) - P_{\kappa-1}(z)]$ не имела полюса в точке z_0 .

Заметим, что $\text{Ind} (t - z_0)^{-\kappa} G = 0$, и обозначим через R^\pm оператор, решающий задачу Римана с коэффициентом $(t - z_0)^{-\kappa} G$. Тогда будем иметь:

$$\begin{aligned} (t - z_0)^{-\kappa} [\Phi^+(t) - P_{\kappa-1}(t)] &= R^+[(g(t) - P_{\kappa-1}(t)) (t - z_0)^{-\kappa}], \\ \Phi^-(t) &= R^-[(g(t) - P_{\kappa-1}(t)) (t - z_0)^{-\kappa}]. \end{aligned} \quad (8)$$

Из первого равенства найдем Φ^+ :

$$\Phi^+(t) = P_{\kappa-1}(t) + (t - z_0)^\kappa R^+[(g(t) - P_{\kappa-1}(t)) (t - z_0)^{-\kappa}]. \quad (9)$$

Наши рассуждения показали, что решение задачи (1) должно иметь вид (8), (9). Но легко усмотреть, что при произвольном многочлене $P_{\kappa-1}$ формулы (8), (9) дают общее решение задачи.

в) $\kappa < 0$. Запишем задачу (1) иначе:

$$\Phi^+(t)(t-z_0)^{-\kappa} = G(t)(t-z_0)^{-\kappa}\Phi^-(t) + g(t)(t-z_0)^{-\kappa}.$$

Очевидно, $\text{Ind}(t-z_0)^{-\kappa}G(t) = 0$, а $(t-z_0)^{-\kappa}\Phi^+(t)$ аналитична в D^+ . Обозначим снова через R^\pm оператор, обращающий задачу Римана с коэффициентом $(t-z_0)^{-\kappa}G$. Тогда получим:

$$\Phi^+(z) = (z-z_0)^\kappa R^+[(t-z_0)^{-\kappa}g(t)], \quad (10)$$

$$\Phi^-(z) = R^-[(t-z_0)^{-\kappa}g(t)]. \quad (11)$$

Функция, определяемая выражением (10), вообще говоря, будет иметь в точке z_0 полюс порядка $|\kappa|$. Поэтому для того, чтобы существовало решение поставленной задачи, должны выполняться $|\kappa|$ условий разрешимости:

$$\int_C (t-z_0)^{-\kappa} R^+[g(t)(t-z_0)^{-\kappa}] dt = 0. \quad (12)$$

При выполнении (12) решение существует и единственно.

Объединяя результаты п. 5°, получим:

Теорема. а) В случае $\kappa = 0$ краевая задача Римана безусловно разрешима и имеет единственное решение.

б) В случае $\kappa > 0$ задача также безусловно разрешима и имеет κ линейно независимых составляющих общего решения.

в) В случае $\kappa < 0$ задача разрешима лишь при выполнении $|\kappa|$ условий разрешимости $S_k g = 0$, где S_k — линейно независимые функционалы. При выполнении условий разрешимости решение существует и единственно.

В заключение выражаю глубокую благодарность Ф. Д. Гахову, руководившему работой, и В. В. Иванову за полезное обсуждение работы.

Ростовский-на-Дону государственный университет

Поступило
22 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Д. Гахов, Краевые задачи, М., 1958. ² Б. В. Хведелидзе, Сообщ. АН ГрузССР, 2, № 7, 10 (1941). ³ Б. В. Хведелидзе, Тр. Тбилисск. матем. инст., 23 (1956—1957). ⁴ И. И. Привалов, Интеграл Коши, Саратов, 1919. ⁵ С. Г. Михлин, ДАН, 59, № 3 (1948).

В. А. ТОПОНОВ
ОЦЕНКА ДЛИНЫ ЗАМКНУТОЙ ГЕОДЕЗИЧЕСКОЙ НА ВЫПУКЛОЙ
ПОВЕРХНОСТИ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 12 IX 1958)

В работе рассматриваются замкнутые несамопересекающиеся геодезические на двумерной дважды непрерывно дифференцируемой выпуклой поверхности R_k кривизны, не меньшей k ($k > 0$).

Теорема 1. Длина замкнутой несамопересекающейся геодезической на R_k не превосходит $2\pi/\sqrt{k}$.

Теорема 2. Если в R_k существует замкнутая несамопересекающаяся геодезическая длины $2\pi/\sqrt{k}$, то R_k есть двумерная сфера S_k радиуса $1/\sqrt{k}$.

Предварительно докажем следующую лемму.

Лемма 1. Периметр выпуклого многоугольника M на R_k , составленного из кратчайших, не превосходит $2\pi/\sqrt{k}$. Если периметр M равен $2\pi/\sqrt{k}$, то M есть либо замкнутая геодезическая, либо двугольник, составленный из геодезических длины π/\sqrt{k} . Если периметр M равен $2\pi/\sqrt{k}$ и никакие две вершины M не делят периметра M на две равные части, то M есть замкнутая геодезическая.

Доказательство. 1. Пусть B — замкнутая область, ограниченная многоугольником M . Возьмем второй экземпляр области B — область \bar{B} и склеим B с \bar{B} вдоль многоугольника M . По теореме о склеивании А. Д. Александрова ⁽¹⁾ получим замкнутое пространство \bar{R}_k с внутренней метрикой кривизны, не меньшей k . Каждой кривой пространства R_k , лежащей в области \bar{B} , соответствует кривая точно такой же длины, лежащая целиком в области B . Поэтому в \bar{R}_k любые две точки многоугольника M можно соединить кратчайшей, лежащей целиком в области B .

2. Обозначим через $A_0, A_1, \dots, A_i, \dots, A_n$ вершины многоугольника M . Соединим вершину A_0 со всеми остальными вершинами A_i кратчайшими A_0A_i , целиком лежащими в B . Так как в пространстве \bar{R}_k выполняется условие неналегания кратчайших ⁽¹⁾, гл. XII), то две различные кратчайшие A_0A_i, A_0A_k либо не имеют общих точек, кроме A_0 , либо одна из них есть часть другой. Каждая из этих кратчайших либо составляет часть многоугольника M , либо пересекает его лишь в концах. Таким образом, многоугольник M разбивается на конечное число непересекающихся невырожденных треугольников $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_m$ ($m \leq n - 2$), имеющих A_0 своей общей вершиной.

3. Обозначим через A_0, A_i, A_{i+1} вершины треугольника Δ_i ($i = 1, 2, \dots, m$). В силу п. 2 угол $A_iA_{i+1}A_{i+2}$ многоугольника M равен сумме углов $A_0A_{i+1}A_{i+2}, A_0A_{i+1}A_i$, а угол $A_1A_0A_{m+1}$ равен сумме углов $A_1A_0A_2, A_2A_0A_3, \dots, A_mA_0A_{m+1}$. Каждый угол выпуклого многоугольника M не больше π , отсюда

$$A_0A_{i+1}A_{i+2} + A_0A_{i+1}A_i \leq \pi, \quad \sum_{i=1}^m A_iA_0A_{i+1} \leq \pi. \quad (1)$$

Построим теперь на двумерной сфере S_k радиуса $1/\sqrt{k}$ треугольники $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_m$ с теми же длинами сторон, что у треугольников $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_m$. Обозначим через A'_0, A'_i, A'_{i+1} вершины треугольника Δ'_i . По теореме А. Д. Александрова о треугольниках на поверхностях кривизны, не меньшей k ((¹), гл. XII), углы Δ'_i не меньше соответствующих углов Δ_i :

$$A_0 A_i A_{i+1} \geq A'_0 A'_i A'_{i+1}, \quad A_0 A_{i+1} A'_i \geq A'_0 A'_{i+1} A'_i, \quad A_i A_0 A_{i+1} \geq A'_i A'_0 A'_{i+1}. \quad (2)$$

Возьмем треугольник Δ'_1 и приложим к нему по равной стороне треугольник Δ'_2 , к треугольнику Δ'_2 также по равной стороне приложим треугольник Δ'_3 и т. д. Таким образом, на сфере S_k получим многоугольник \bar{M} . Очевидно, периметр \bar{M} равен периметру M . В силу построения многоугольника \bar{M} угол $A'_i A'_{i+1} A'_{i+2}$ равен сумме углов $A_0 A_{i+1} A_{i+2}, A_0 A'_{i+1} A'_i$, а угол $A_1 A_0 A_{m+1}$ равен сумме углов $A_1 A_0 A_2, A_2 A_0 A_3, \dots, A_m A_0 A_{m+1}$.

Из неравенств (1) и (2) следует, что \bar{M} — выпуклый многоугольник, и каждый угол многоугольника не меньше соответствующего угла \bar{M} .

На двумерной сфере радиуса R периметр выпуклого многоугольника \bar{M} не превосходит $2\pi R$ и может быть равен $2\pi R$ тогда и только тогда, когда \bar{M} есть либо большой круг, либо двуугольник со сторонами πR . Если при этом у многоугольника \bar{M} периметр равен $2\pi R$ и никакие две вершины не делят его периметр на две равные части, то \bar{M} есть большой круг. Отсюда вытекает лемма 1.

Так как любую замкнутую геодезическую можно рассматривать как выпуклый многоугольник, то теорема 1 следует из леммы 1.

Доказательство теоремы 2. Пусть p — замкнутая геодезическая длины $2\pi/\sqrt{k}$ на R_k . Геодезическая p делит R_k на области B_1 и B_2 . Возьмем на p точки P и Q такие, что они делят p на две дуги равной длины. Из двух областей B_1 и B_2 выберем такую, внутри которой содержатся точки некоторой кратчайшей PQ . Обозначим выбранную область через B .

Разобьем теперь геодезическую p точками A_0, A_1, \dots, A_n ($A_0 = P$) на конечное число дуг так, чтобы все дуги $A_i A_{i+1}$ были кратчайшими и чтобы никакие две точки A_k и A_l не делили p на две дуги равной длины. При этом можно считать, что среди точек разбиения существует точка A_k , сколь угодно близкая к Q . Итак, мы получили выпуклый многоугольник $M = A_0 A_1 \dots A_n A_0$, ограничивающий область B .

Повторяя рассуждения доказательства леммы 1, покажем, что многоугольник \bar{M} есть большой круг сферы S_k . Следовательно, расстояние между точками A'_0 и A'_k на S_k сколь угодно мало отличается от π/\sqrt{k} . Далее, в силу построения \bar{M} , расстояние между точками A_0, A_k на \bar{R}_k и расстояние между A'_0, A'_k на S_k равны. Поэтому в пространстве \bar{R}_k расстояние между A_0, A_k сколь угодно мало отличается от π/\sqrt{k} , откуда $PQ = \pi/\sqrt{k}$. Это значит, что дуга PQ геодезической p не длиннее любой другой кривой, лежащей в области B . То же утверждение справедливо для любой дуги геодезической p длины π/\sqrt{k} , так как предыдущая часть доказательства может быть проведена для любой точки $P' \in p$ вместо P .

Рассмотрим теперь кратчайшую PQ на поверхности R_k . В силу выбора области B возможны два случая: I — кратчайшая PQ целиком лежит в области B ; II — только часть кратчайшей PQ лежит в B .

В случае I, в силу п. 2, длина кратчайшей PQ равна π/\sqrt{k} . В случае II существуют такие точки C_1 и C_2 , что $C_1 \in p$, $C_2 \in p$, $C_1, C_2 \in PQ$ и кратчайшая $C_1 C_2 \subset PQ$. Отсюда нетрудно заключить, что $C_1 C_2$ есть кратчайшая и в метрике \bar{R}_k ; но тогда, в силу условия неналегания кратчайших

в пространстве R_k , C_1C_2 либо лежит на геодезической p , либо длина C_1C_2 равна π/\sqrt{k} . Но если C_1C_2 лежит на p , то снова, в силу условия неналегания кратчайших в пространстве R_k , кратчайшая PQ лежит целиком на p и имеет длину π/\sqrt{k} .

Итак, в пространстве R_k существует кратчайшая длины π/\sqrt{k} , и теорема 2 следует из теоремы 5 работы (2).

Таким же методом можно доказать аналогичную теорему о геодезической петле.

Теорема 3. Длина геодезической петли L в R_k не превосходит $2\pi/\sqrt{k}$; длина L равна $2\pi/\sqrt{k}$ тогда и только тогда, когда R_k есть сфера.

Аналогичные теоремы можно доказать и для двусвязных, двумерных римановых многообразий R_k кривизны, не меньшей k ($k > 0$).

В этом случае оценка длины уменьшается в два раза.

Институт радиофизики и электроники
Академии наук СССР Сибирского отделения

Поступило
1 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Александров, Внутренняя геометрия выпуклых поверхностей, 1948.
² В. А. Топоногов, ДАН, 120, № 4 (1958).

С. С. ГРИГОРЯН

ОБ ОБЩИХ УРАВНЕНИЯХ ДИНАМИКИ ГРУНТОВ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 8 VIII 1958)

Начиная со времен Кулона и до недавнего времени (50-е годы) в механике грунтов занимались главным образом вопросами статики и сейсмике при небольших нагрузках, когда грунт можно считать линейной упругой средой, специальной задачей статики при предельном напряженном состоянии, вопросами консолидации грунта и фильтрации жидкости сквозь грунт (1-9). Вопросы, связанные с поведением грунта при больших нагрузках, когда он деформируется необратимо (пластически), в условиях как статической, так и динамической задачи, оставались неразработанными. В последние годы появился ряд работ, посвященных динамике грунта при значительных нагрузках (10-13). Во всех этих работах предложенные схемы приспособлены для решения специальных задач, обладающих высокой симметрией, поэтому эти схемы не позволяют формулировать и решать общую задачу динамики грунтов. Кроме того, эти схемы обладают несовершенствами и принципиального характера, на некоторые из которых было указано нами (14-16).

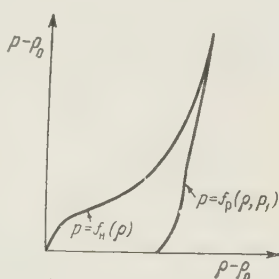


Рис. 1

В настоящей заметке предлагается система общих уравнений для описания поведения грунта при произвольных нагрузках, основанная на схематизации грунта, которая, как нам кажется, учитывает достаточно полно свойства грунтов и подобных им сред (сыпучие материалы, порошки и т. д.), существенные для вопросов деформирования и движения этих сред.

Первая гипотеза состоит в том, что среднее гидростатическое давление $p = -1/3 (p_{xx} + p_{yy} + p_{zz})$ и плотность среды ρ связаны однозначной зависимостью, различной при нагружении и разгрузке, т. е.

$$p = f_n(\rho) \quad \text{при} \quad \frac{dp}{dt} > 0; \quad p = f_p(\rho, p_1) \quad \text{при} \quad \frac{dp}{dt} < 0, \quad (1)$$

где p_1 — давление, достигнутое в конце нагружения. Опыт показывает (17, 18), что функции (1) имеют примерно вид, изображенный на рис. 1, заимствованном из (17). Мы считаем, что при малых p на кривой нагружения имеется упругий участок. При повторной нагрузке изображающая точка на плоскости p, ρ сперва передвигается по кривой последней разгрузки, затем по продолжению исходной кривой нагружения. Считаем далее, что $p \geq -p_*$; это связано с тем, что грунт не может выдержать больших растягивающих напряжений. Таким образом, соотношения (1) указывают, что предлагается пренебрегать влиянием температуры, скорости деформирования и т. п. на процесс объемного деформирования.

Вторая гипотеза касается описания деформации сдвига. Считаем, что деформация сдвига определяется девiatorом тензора напряжений. Мы

предлагаем связывать девиатор тензора напряжений с девиатором бесконечно малой деформации, подобно тому как это делается в гидродинамике вязкой жидкости и в различных вариантах теории течения в пластичности, так как ясно, что грунт следует характеризовать малой деформацией по отношению к текущему состоянию, а не конечной деформацией по отношению к исходному недеформированному состоянию. Действительно, кажется разумным полагать, что грунт вследствие дисперсного строения не может «помнить» об исходном состоянии, возникающие в нем напряжения определяются лишь состояниями, близкими к текущему. Во всяком случае, аргументация, приводимая при формулировании теорий течения в пластичности (¹⁹⁻²¹), где имеется в виду пластическая деформация металлов, при формулировании теории пластического деформирования грунтов нам кажется не менее, а даже более уместной.

Будем считать, что бесконечно малая деформация сдвига текущего состояния состоит из упругой части, связанной законом Гука с девиатором тензора напряжений, и из пластической части, которую будем считать пропорциональной девиатору тензора напряжений. В этом пункте предлагаемые соображения воспроизводят основную идею теории пластичности Прандтля — Рейсса (^{20, 21}), однако получаемые соотношения несколько отличаются от соотношений последней. Именно, благодаря тому, что здесь рассматриваются, в частности, динамические процессы, в получаемых соотношениях между напряжениями и скоростями деформаций фигурируют компоненты полной производной по времени девиатора тензора напряжений. Соотношения эти имеют вид

$$\begin{aligned} 2G \left(\frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathbf{V} \right) &= \frac{dS_x}{dt} + \lambda S_x, \\ 2G \left(\frac{\partial v}{\partial y} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathbf{V} \right) &= \frac{dS_y}{dt} + \lambda S_y, \\ 2G \left(\frac{\partial w}{\partial z} - \frac{1}{3} \operatorname{div} \mathbf{V} \right) &= \frac{dS_z}{dt} + \lambda S_z, \\ G \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) &= \frac{d\tau_{xy}}{dt} + \lambda \tau_{xy}, \\ G \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) &= \frac{d\tau_{yz}}{dt} + \lambda \tau_{yz}, \\ G \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) &= \frac{d\tau_{zx}}{dt} + \lambda \tau_{zx}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $S_x = p_{xx} + p$, $S_y = p_{yy} + p$, $S_z = p_{zz} + p$, $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z}$.

Наконец, для замыкания системы уравнений вводим условие пластичности. Естественно считать, что в качестве такового следует принять условие, выражающее закон трения Кулона на площадках скольжения, или условие прочности Мора. Эти условия, будучи удобными в плоской задаче, чрезвычайно сложны в трехмерном случае. Поэтому для общего случая возможно принять условие пластичности типа Мизеса — Шлейхера (^{22, 19}), как более простое и аппроксимирующее условие Кулона или Мора. Итак, будем считать, что при наличии пластических деформаций сдвига λ отлично от нуля и его можно исключить при помощи условия пластичности

$$J_2 = F(p), \quad (3)$$

где $J_2 = S_x^2 + S_y^2 + S_z^2 + 2(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)$, F — монотонная неубывающая функция.

Соотношения (1) — (3) вместе с уравнениями неразрывности и движения образуют замкнутую систему. Соотношения (2) верны, если выполняется (3) и $\lambda > 0$. В противном случае, т. е. при $J_2 < F(p)$, выполняются соотношения (2) при $\lambda \equiv 0$, т. е. деформации сдвига происходят упруго. Конечно, при

этом объемная деформация может происходить пластически. Наоборот, деформация сдвига может протекать пластически, а объемная деформация упруго. Это, по-видимому, допускает возможность распространения двух типов пластических волн — волн объемного деформирования и волн сдвига.

Полученная система уравнений замкнута без помощи закона сохранения энергии. Имея решение этой системы, можно решать уравнение энергии и находить распределение температуры и ее изменение со временем. В этом отношении наша система похожа на модель несжимаемой вязкой жидкости.

К системе следует добавить начальные и граничные условия, а также условия на возможных разрывах. В условиях на твердой границе новым будет лишь то, что вместо условия прилипания надо требовать выполнения условия сухого трения, например Кулона. Модуль сдвига G может зависеть от плотности ρ , однако во многих случаях кажется возможным считать его постоянным.

Для проверки предлагаемой теории и для нахождения функций f_n , f_p , F следует поставить опыты. В частности, для нахождения F , а также для оценки величины касательных напряжений можно осуществить такой опыт. В однородном грунте нужно произвести глубокий взрыв заряда сферической формы и измерить в одной и той же точке напряжения в радиальном от места взрыва и тангенциальном направлениях. В этом случае знания этих двух напряжений как функций времени и места достаточно для построения всего тензора напряжений, а следовательно, и построения F и определения касательных напряжений.

Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность Л. И. Седову и Н. В. Зволинскому за обсуждение этой работы.

Поступило
20 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Coulomb, Applications des règles de maximis et minimis à quelque problèmes de statique relatifs à l'architecture, Mémoires savants étrangers de l'Académie des sciences de Paris, 1773. ² В. В. Соколовский, Статика сыпучей среды, М., 1954. ³ В. Г. Березанцев, Осесимметричная задача теории предельного равновесия сыпучей среды, М., 1952. ⁴ В. А. Флорин, Расчеты оснований гидротехнических сооружений, М., 1948. ⁵ Н. А. Цытович, Механика грунтов, М.—Л., 1951. ⁶ К. Терцаги, Строительная механика грунта на основе его физических свойств, М.—Л., 1933. ⁷ Н. М. Герсеванов, Основы динамики грунтовой массы, М.—Л., 1931. ⁸ Н. М. Герсеванов, Д. Е. Польшин, Теоретические основы механики грунтов и их практические применения, М., 1948. ⁹ В. А. Флорин, Теория уплотнения земляных масс, М., 1948. ¹⁰ А. Я. Сагомонян, Докторская диссертация, МГУ, 1954. ¹¹ А. Ю. Ишлинский, Н. В. Зволинский, И. З. Степаненко, ДАН, 95, № 4 (1954). ¹² А. Ю. Ишлинский, Укр. матем. журн., 6, № 4 (1954). ¹³ А. С. Компанеев, ДАН, 109, № 1 (1956). ¹⁴ С. С. Григорян, Прикл. матем. и мех., 19, в. 6 (1955). ¹⁵ С. С. Григорян, Прикл. матем. и мех., 21, в. 2 (1957). ¹⁶ РЖМех, № 3, реф. 2669 (1958). ¹⁷ W. A. Allen, E. V. Maufield, H. L. Morrison, J. Appl. Phys., 28, № 3 (1957). ¹⁸ А. Я. Сагомонян, Доклад на Ломоносовских чтениях в МГУ, 1957. ¹⁹ В. В. Соколовский, Теория пластичности, М.—Л., 1950. ²⁰ В. Прагер, Ф. Г. Ходж, Теория идеальных пластических тел, М., 1956. ²¹ Р. Хилл, Математическая теория пластичности, М., 1956. ²² F. Schleicher, Zs. angew. Math. u. Mech., 6 (1926).

В. Г. НЕВЗГЛЯДОВ

О ВЕКТОРЕ ПЛОТНОСТИ ПОТОКА ТУРБУЛЕНТНОЙ ЭНЕРГИИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 3 IX 1958)

§ 1. В работе автора ⁽¹⁾ путем доопределения уравнений Рейнольдса составлена замкнутая система уравнений, описывающих турбулентное движение сжимаемых жидкостей, и в более ранней работе ⁽²⁾ — несжимаемых жидкостей. В этой системе, а именно в уравнении, выражающем закон изменения турбулентной энергии единицы массы $\tau \equiv 1/2 (\overline{u_1'^2} + \overline{u_2'^2} + \overline{u_3'^2})$ (где $u_i - \overline{u_i} \equiv u_i'$ — пульсационные скорости), имеется член $-\text{div } \mathbf{I}$, где \mathbf{I} — вектор плотности потока турбулентной энергии,

$$I_k \equiv 1/2 \rho \overline{u_k' (u_1'^2 + u_2'^2 + u_3'^2)} \quad (k = 1, 2, 3); \quad (1,1)$$

\mathbf{I} — аналог плотности теплового тока. Для несжимаемых жидкостей τ пропорционально турбулентному давлению

$$\Pi \equiv 1/3 \rho (\overline{u_1'^2} + \overline{u_2'^2} + \overline{u_3'^2}) = 2/3 \rho \tau.$$

Уравнение состояния для вектора \mathbf{I} , выражающее его через основные величины, было дано автором ^(1,2) в виде

$$\mathbf{I} = -L(\tau) \nabla \tau \quad \text{или} \quad \mathbf{I} = -L(\Pi) \nabla \Pi; \quad (1,2)$$

первое выражение для сжимаемых, а второе — для несжимаемых жидкостей. L — скалярная величина, коэффициент турбулентной проводимости, некоторая функция Π (или τ).

В работе Драйдена ⁽³⁾ приводятся экспериментальные данные о связи между вектором \mathbf{I} и $\nabla \tau$, полученные в струе, втекающей в покоящуюся среду. Драйденом также использованы для нахождения этой связи данные измерений других авторов: Лауфера в круглой трубе, Таунсенда ^(4,5) в плоском пограничном слое и в спутной струе за круговым цилиндром. Драйден делает вывод, что во всех случаях существует связь вида

$$I_k = -R_{E_k} \frac{\partial E}{\partial x_k} \quad (k = 1, 2, 3). \quad (1,3)$$

Здесь $E = \tau$ для несжимаемых жидкостей (эксперименты производились только с несжимаемыми жидкостями). В правой части (1,3) нет суммирования по повторяющемуся индексу. R_{E_k} — коэффициент, в разных потоках различным образом зависящий от пульсационных скоростей. Драйден предполагает, что

$$R_{E_k} = (\overline{v'^2})^{n/2}, \quad (1,4)$$

где показатель $n = 1/2$ в плоском пограничном слое, $n = 3/2$ в турбулентном следе за телом и $n = 1$ в струе.

Уравнения (1,3) и (1,4) не удовлетворяют требованию ковариантности; коэффициент R_{E_k} по (1,4) не является ни скаляром, ни тензором второго ранга. Требованию ковариантности удовлетворяет уравнение (1,2), которое при этом выражает изотропную связь между векторами \mathbf{I} и $\nabla \tau$. Однако имеются экспериментальные данные, указывающие на существование вблизи твердых стенок анизотропной связи.

§ 2. Анизотропная связь между векторами \mathbf{I} и $\nabla \Pi$ может быть выражена простейшим образом при помощи тензора турбулентной проводимости второго ранга:

$$I_k = -L_{ki} \frac{\partial \Pi}{\partial x_i} \quad (k = 1, 2, 3). \quad (2,1)$$

Здесь по повторяющемуся индексу производится суммирование. Тензор L_{ki} симметричен; это можно обосновать, привлекая принцип симметрии кинетических коэффициентов (принцип Онзагера). При нахождении явного выражения L_{ki} используются общие соображения ковариантности, размерности, подобия. В турбулентных потоках имеются несколько тензоров второго ранга, через которые может быть выражен L_{ki} ; наиболее существенными, зависящими от «внутреннего состояния» жидкой частицы, являются

$$\overline{u'_i u'_k}; \quad \frac{\partial \overline{u'_i}}{\partial x_k} + \frac{\partial \overline{u'_k}}{\partial x_i}; \quad \frac{\partial^2 \Pi}{\partial x_i \partial x_k} \quad (2,2)$$

(три тензора (2,2) не являются независимыми). В установлении явного вида L_{ki} можно еще опереться на следующие положения:

$$L_{ki} \rightarrow 0 \text{ при } \Pi \rightarrow 0. \quad (A)$$

Вблизи оси симметрии потока, если она есть (например в круглой трубе), имеет место изотропная связь (1,2) и, следовательно,

$$L_{ki} \rightarrow L(\Pi) \delta_{ki}. \quad (B)$$

Этим требованиям удовлетворяет выражение вида

$$L_{ki} = f(\Pi) \delta_{ki} + l(\Pi) \overline{u'_i u'_k}, \quad (2,3)$$

где

$$f(\Pi) \rightarrow 0; \quad l(\Pi) \rightarrow 0 \text{ при } \Pi \rightarrow 0. \quad (2,4)$$

Выражение (2,3) не является еще окончательным, тензор $\overline{u'_i u'_k}$ надо выразить через основные величины. Если непосредственно (минуя равенство (2,3)) искать выражение L_{ki} через основные тензоры, то следует отметить, что третий тензор (2,2) не удовлетворяет требованию (B) и потому естественно принять

$$L_{ki} = L(\Pi) \delta_{ki} + N(\Pi) \left(\frac{\partial \overline{u'_i}}{\partial x_k} + \frac{\partial \overline{u'_k}}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \bar{\mathbf{u}} \delta_{ik} \right), \quad (2,5)$$

$$L(\Pi) \rightarrow 0, \quad N(\Pi) \rightarrow 0 \text{ при } \Pi \rightarrow 0. \quad (2,6)$$

При наличии изотропной связи ⁽¹⁾ между тензором турбулентного напряжения $-\rho \overline{u'_i u'_k}$ и тензором скорости деформации

$$-\rho \overline{u'_i u'_k} = -\Pi \delta_{ik} + K(\Pi) \left(\frac{\partial \overline{u'_i}}{\partial x_k} + \frac{\partial \overline{u'_k}}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \operatorname{div} \bar{\mathbf{u}} \delta_{ik} \right) \quad (2,7)$$

выражения (2,3) и (2,5) эквивалентны. Удовлетворить условию (2,6) можно, например, степенной зависимостью вида $L = \varepsilon_2 \Pi^m$. В непосредственной бли-

зости у стенки изотропная связь (2,7), возможно, уже не имеет места, и тогда выражения (2,3) и (2,5) не будут эквивалентны; однако (2,5) остается пригодным для приближенного описания анизотропии, хотя здесь может играть роль и третий тензор (2,2). Для потока в круглой трубе компоненты тензора (2,5) в цилиндрических координатах имеют вид

$$L_{rr} = L_{\varphi\varphi} = L_{zz} = L; \quad L_{r\varphi} = L_{z\varphi} = 0; \quad L_{rz} = -N \frac{d\bar{u}}{dr}, \quad (2,8)$$

в предположении, что $\bar{u}_r = \bar{u}_\varphi = 0$. Можно утверждать, что всегда $L > 0$, что же касается коэффициента N , то его знак наперед не известен.

Подставляя (2,8) в (2,1), получим компоненты вектора **I**:

$$I_r = -L \frac{d\Pi}{dr}; \quad I_\varphi = 0; \quad I_z = N \frac{d\bar{u}}{dr} \frac{d\Pi}{dr} \quad (2,9)$$

в предположении, что Π зависит только от r . По всему сечению трубы $d\bar{u}/dr < 0$, а $d\Pi/dr > 0$ вблизи оси трубы и $d\Pi/dr < 0$ вблизи стенки; таким образом, компонент I_z имеет разные знаки у оси трубы и у стенки, обращаясь в нуль в трех точках: на оси, у стенки на границе ламинарного подслоя и в промежутке в той точке, где Π имеет максимум.

Эти факты поддаются экспериментальной проверке; из определения (1,1) следует

$$I_r = 1/2 \rho (\bar{u}_r'^3 + \bar{u}_r' \bar{u}_\varphi'^2 + \bar{u}_r' \bar{u}_z'^2); \quad I_z = 1/2 \rho (\bar{u}_z' \bar{u}_r'^2 + \bar{u}_z' \bar{u}_\varphi'^2 + \bar{u}_z'^3). \quad (2,10)$$

Непосредственным измерением пульсаций скорости можно измерить по (2,10) I_r и I_z , а также Π вдоль радиуса трубы, после чего сравнить полученное распределение с распределением, полученным из (2,9). Из этого сравнения определяются L и N как функции r ; затем, сравнивая их с функцией $\Pi = \Pi(r)$, надо найти зависимость L и N от Π . В определенных таким способом функции $L(\Pi)$ и $N(\Pi)$ войдут параметрами r_0 — радиус трубы и U_0 — скорость на оси, а также некоторая безразмерная функция числа Рейнольдса, явный вид которой может быть найден повторением описанных измерений при разных значениях Re .

Данные измерений в круглой трубе можно, используя известную аналогию, перенести на пограничный слой, при этом в числе Re надо постоянный радиус трубы r_0 заменить на толщину пограничного слоя $\Lambda(x)$ и скорость U_0 на оси трубы заменить на заданную на внешней границе слоя скорость $U(x)$.

В заключение отметим: сформулированное выше положение (А) является обязательным, а положение (В) является упрощающим и может не иметь места, оно в первую очередь должно быть подвергнуто экспериментальной проверке. Отметим также, что знак радиального компонента I_r и его изменение ($I_r < 0$ у оси трубы и $I_r > 0$ у стенки) имеет простое теоретическое объяснение, данное автором в (1,²), а знак I_z (т. е. знак коэффициента N) такого объяснения не имеет. Экспериментальные данные, приведенные в работе Драйдена (3), не достаточны для численного определения коэффициентов в (2,1), нужны более полные и более точные эксперименты.

Ленинградский государственный университет
им А. А. Жданова

Поступило
23 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Г. Невзглядов, ДАН, 58, 547 (1957); Вестн. ЛГУ, № 3, 3 (1948). ² В. Г. Невзглядов, ЖЭТФ, 16, 614 (1946); J. Phys. USSR, 9, 235 (1945). ³ W. A. D r y d e n, J. Meteorol., 13, № 5, 433 (1956). ⁴ A. A. T o w n s e n d, Proc. Cambr. Phil. Soc., 47, 375 (1951). ⁵ A. A. T o w n s e n d, Austral. J. Sci. Res., A, 2, 451 (1949).

В. В. РУМЯНЦЕВ

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА,
ИМЕЮЩЕГО ПОЛОСТИ, НАПОЛНЕННЫЕ ЖИДКОСТЬЮ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 19 IX 1958)

В линейной теории малых колебаний твердого тела с полостями, неполностью наполненными идеальной однородной несжимаемой жидкостью, принимаются обычные допущения теории волн бесконечно малой амплитуды, а также предполагается, что свободная поверхность жидкости определяется счетным множеством коэффициентов Фурье разложения нормального смещения жидкости в ряд по системе некоторых функций ^(1,2).

Идея выбора таких коэффициентов в качестве обобщенных координат жидкости была предложена Пуанкаре ⁽³⁾ при составлении уравнений малых колебаний жидкого эллипсоида; следуя за Пуанкаре, для систем со счетным числом степеней свободы применяют теорему Лагранжа в качестве критерия устойчивости положения равновесия. Применительно к системе сосуд — жидкость доказательство этой теоремы при указанных выше предположениях выполнено в работах ^(1,2); при этом положение равновесия считается устойчивым, если любое главное колебание будет ограниченным для любого момента времени ⁽²⁾.

К линейной теории движения твердого тела с жидким наполнением можно, однако, полностью отнести критику А. М. Ляпунова некоторых исследований Пуанкаре об устойчивости фигур равновесия вращающейся жидкости. А. М. Ляпунов подчеркивал, что заключения об устойчивости, выведенные из изучения линейных уравнений, которые получены пренебрежением в дифференциальных уравнениях задачи некоторыми членами, считающимися малыми, не могут рассматриваться как строго установленные ⁽⁴⁾.

Ниже мы доказываем теорему Лагранжа для твердого тела с жидким наполнением, исходя из полных уравнений движения и опираясь на фундаментальные работы ^(4,5) А. М. Ляпунова.

1. Рассмотрим абсолютно твердое тело, имеющее полости, неполностью наполненные однородной несжимаемой идеальной жидкостью. В работе ⁽⁶⁾ выведены уравнения движения такой механической системы и показано, что если гладкие связи, наложенные на тело, не зависят явно от времени, приложенные к телу активные силы, а также действующие на жидкость массовые силы являются потенциальными и давление на свободной поверхности постоянно, то существует интеграл энергии

$$T + V_1 = \text{const.} \quad (1)$$

Здесь $T = T_1 + T_2$ — кинетическая энергия; $V = V_1 + V_2$ — потенциальная энергия системы; индекс 1 относится к твердому телу, индекс 2 — к жидкости.

Положение твердого тела относительно некоторой неподвижной системы координат $Oxyz$ можно определить независимыми координатами q_i ($i = 1, \dots, n, n \leq 6$); потенциальная энергия тела V_1 является функцией этих координат. Потенциальная энергия жидкости V_2 зависит, вообще, от координат q_i , а также от положения жидкости относительно тела.

Согласно принципу возможных перемещений условием равновесия тела с жидким наполнением является равенство

$$\delta V = 0, \quad (2)$$

где δ — вариация функции на любом возможном перемещении, выводящем систему из положения равновесия.

Под устойчивостью положения равновесия тела будем понимать далее устойчивость в смысле Ляпунова по отношению к координатам q_i и производным по времени от них q'_i . Что касается жидкости, то для установления

устойчивости ее в этом смысле одного интеграла живых сил, как указывал А. М. Ляпунов ⁽⁵⁾, недостаточно. В связи с этим он ввел понятие устойчивости формы равновесия жидкости, которое приводится ниже.

Напомним некоторые определения Ляпунова ^(4,5). Назовем поверхность равновесия F_0 жидкости неизменяемую связную поверхность в пространстве *Охуз*, образованную стенками полости, с которыми в положении равновесия соприкасается жидкость, и ее свободной поверхностью в этом положении. Предполагаем, что направление нормали к поверхности равновесия в какой-либо ее точке изменяется непрерывно при непрерывном изменении положения точки на ней и что кривизны главных нормальных сечений ее везде остаются конечными. Пусть телу и жидкости сообщено возмущение; возмущенное движение будем предполагать непрерывным. Рассмотрим поверхность F жидкости того же самого объема в какой-либо момент времени; она состоит из поверхности стенок полости, с которыми в данный момент соприкасается жидкость в возмущенном движении, и из ее свободной поверхности. Из какой-либо точки этой поверхности проведем пучок прямых, соединяющих ее со всеми точками поверхности равновесия, и из всех отрезков этих прямых выберем наименьший; обозначим его через n . Рассматривая все точки поверхности жидкости, найдем наибольшее из числовых значений всех n . Эту положительную величину обозначим через N и назовем удалением поверхности жидкости от поверхности равновесия.

Пусть Q — объем жидкости; q — наибольший объем, все точки которого принадлежат сразу обоим пространствам, ограниченным поверхностью жидкости и поверхностью равновесия. Разность $\Delta = Q - q$ назовем уклоном формы жидкости от формы равновесия. Если рассматривать всевозможные поверхности жидкости, удаления которых от поверхности равновесия равны данной величине N , то для них Δ может иметь все значения, заключенные между нулем и некоторым пределом, зависящим от N , который при $N = 0$ обращается в нуль. Всякую однозначную и непрерывную функцию от N , получающую только такие значения, какие при том же N может получить Δ , и обращающуюся в нуль только при $N = 0$, назовем возможным уклоном $\phi(N)$.

В силу сделанных предположений о непрерывности движения N и Δ можно рассматривать как непрерывные функции времени, а n — как функцию точки поверхности равновесия. Изменяемую поверхность жидкости, для которой все n в каждой точке поверхности равновесия изменяются непрерывным образом по какому-либо закону, который удовлетворяет только условию, чтобы N непрерывно уменьшалось, приближаясь к нулю, А. М. Ляпунов назвал поверхностью, непрерывно приближающейся к поверхности равновесия.

Определение Ляпунова ⁽⁵⁾. Частицам жидкости, сохранявшей положение равновесия, сообщим какие-либо перемещения и скорости, и рассмотрим последующее возмущенное движение жидкости. Если начальное удаление поверхности жидкости от поверхности равновесия и начальная величина кинетической энергии могут быть выбраны настолько малыми, чтобы кинетическая энергия жидкости и удаление ее поверхности от поверхности равновесия оставались меньшими некоторых наперед дан-

ных пределов — как бы последние малы ни были — во все время движения или, по крайней мере, до тех пор, пока отклонение формы жидкости от формы равновесия не делается меньшим некоторого наперед данного возможного отклонения — как бы все значения последнего малы ни были, — то рассматриваемая форма равновесия устойчива.

Далее нам понадобится понятие минимума функции V_2 . Если V_{20} есть значение V_2 для рассматриваемой формы равновесия жидкости, то, следуя Ляпунову, условимся, что утверждение: V_{20} есть минимум функции V_2 означает, что для всякой непрерывно приближающейся к форме равновесия формы жидкости, для которой Δ обращается в нуль только при $N=0$, можно найти такой предел N_0 , что все значения, принимаемые разностью $V_2 - V_{20}$ при изменении этой формы жидкости от $N = N_0$ до $N = 0$, будут оставаться положительными, обращаясь в нуль только при $N = 0$. Очевидно, что при всяком данном N разность $V_2 - V_{20}$ может быть сделана сколь угодно малой выбором такой формы, для которой Δ достаточно мало. Но предельный случай, когда при $N \neq 0$ и возмущенной свободной поверхности Δ и $V_2 - V_{20}$ обращаются в нуль, невозможен, если рассматривать только такие формы, какие может принимать жидкость.

2. Приняв данное Ляпуновым определение устойчивости формы равновесия жидкости и понимая под устойчивостью тела устойчивость в смысле Ляпунова по отношению к определяющим параметрам тела q_i и производным от них по времени q'_i , докажем справедливость теоремы Лагранжа для твердого тела с жидким наполнением.

Теорема. Если в положении равновесия потенциальная энергия V твердого тела с жидким наполнением имеет изолированный минимум V_0 , то это положение равновесия устойчиво в указанном выше смысле.

Доказательство. Так как в положении равновесия функции V имеет минимум V_0 , то можно выбрать такое достаточно малое положительное число ε , чтобы при всех системах значений q_i таких, что $-\varepsilon \leq q_i \leq +\varepsilon$, и при изменении формы жидкости от $N = \varepsilon$ до $N = 0$, для которой $\Delta = 0$ только при $N = 0$, разность $V - V_0$ была бы положительной, обращаясь в нуль только при $q_i = 0$ ($i = 1, \dots, n$) и $N = 0$. Пусть возможное отклонение $\varphi(\varepsilon)$ — какая-нибудь данная функция, удовлетворяющая известным условиям.

Дадим теперь одной из координат тела q_v предельные значения $\pm\varepsilon$, а всем остальным координатам $q_1, \dots, q_{v-1}, q_{v+1}, \dots, q_n$ и удалению N — всевозможные системы значений, заключающиеся между $\pm\varepsilon$ или равные этим пределам. Пусть P_v — наименьшее значение разности $V - V_0$ при этих значениях параметров; таким образом получаем n положительных чисел P_1, \dots, P_n . Пусть P_{n+1} — наименьшее возможное значение, которое может принимать разность $V - V_0$ при условиях $N = \varepsilon, \Delta \geq \varphi(\varepsilon)$. Наименьшее из положительных чисел P_1, \dots, P_{n+1} обозначим через P .

Выведем теперь систему из положения равновесия и предоставим ей двигаться под действием приложенных к ней сил. Начальное положение тела и начальную форму жидкости выберем так, чтобы выполнялись одновременно условия

$$V^{(0)} - V_0 = \varepsilon_0^2 < P, \quad N < \varepsilon, \quad \Delta > \varphi(\varepsilon), \quad (3)$$

где $V^{(0)}$ — начальное значение функции V .

Движение системы будет происходить согласно с интегралом энергии (1), который можно переписать в виде $T + V = T^{(0)} + V^{(0)}$, где $T^{(0)}$ — начальное значение кинетической энергии системы. Из этого уравнения с учетом условия (3) получаем

$$T = T^{(0)} + \varepsilon_0^2 + V_0 - V. \quad (4)$$

Так как кинетическая энергия системы является величиной неотрицательной, то отсюда выводим, что во все время движения должно выполняться

условие $V - V_0 \leq T^{(0)} + \varepsilon_0^2$. Если начальную кинетическую энергию мы выберем столь малой, чтобы имело место неравенство $T^{(0)} + \varepsilon_0^2 < P$, то во время движения будет, следовательно, выполняться условие

$$V - V_0 < P. \quad (5)$$

Из этого неравенства следует, что:

1) Удаление N не может сделаться равным ε , пока Δ не сделается меньше $\varphi(\varepsilon)$; т. е., если движение жидкости непрерывно, так что N и Δ непрерывно изменяются со временем, то отправляясь от начального момента времени, имеем два неравенства: $N < \varepsilon$, $\Delta > \varphi(\varepsilon)$, и можно утверждать, что первое не перестает иметь место, когда выполняется второе.

2) Каждая из координат тела q_1, \dots, q_n будет заключена в пределах $\pm \varepsilon$, не достигая их.

3) Скорости точек тела и жидкости будут заключены в определенных пределах.

Теорема доказана.

3. В случае, если массовые силы, действующие на жидкость, суть силы тяжести, то, направляя ось Oz вертикально вверх, будем иметь $V_2 = m_2 g z_0$, где g — ускорение силы тяжести; z_0 — координата по оси Oz центра тяжести жидкости; m_2 — ее масса. В этом случае из неравенства (5) и уравнения (4) следует устойчивость в смысле Ляпунова положения равновесия системы по отношению к координатам тела q_i , координате z_0 центра тяжести жидкости и скоростям системы.

4. В предыдущих рассуждениях жидкость предполагалась идеальной. Легко видеть, что теорема справедлива и в случае вязкой жидкости. В самом деле, вместо интеграла (1) мы будем иметь неравенство $T + V \leq T_0 + V_0$, следовательно, в предыдущих рассуждениях ничего не изменится.

Институт механики
Академии наук СССР

Поступило
15 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Моисеев, Матем. сборн., 32 (74), № 1 (1953). ² С. Г. Крейн, Н. Н. Моисеев, Прикл. матем. и мех., 21, в. 2 (1957). ³ A. Poincaré, Acta Math., 7 (1885). ⁴ А. М. Ляпунов, Зап. Акад. наук, 22, № 5 (1908). ⁵ А. М. Ляпунов, Об устойчивости эллипсоидальных форм равновесия вращающейся жидкости, СПб., 1884. ⁶ В. В. Румянцев, Прикл. матем. и мех., 18, в. 6 (1954).

А. Т. ВАРТАНЯН и Л. Д. РОЗЕНШТЕЙН

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ИНДИГО

(Представлено академиком А. Н. Терениным 2 X 1958)

За последние годы нейтральной и достаточно симметричной молекуле индиго был посвящен ряд спектроскопических и рентгенографических работ, в которых, в частности, было установлено отсутствие фотоизомеризации⁽¹⁾ и наличие внутри- и межмолекулярной водородной связи в твердых слоях этого красителя⁽²⁾. Электрические и фотоэлектрические свойства индиго, принадлежащего к числу важнейших красителей, насколько нам известно, еще никем не исследовались. Как будет показано ниже, индиго обладает фотопроводимостью и обнаруживает свойства типичного органического полупроводника.

Так как индиго в обычных легко летучих растворителях почти нерастворим, то были исследованы слои, полученные возгонкой красителя в вакууме ($\sim 10^{-5}$ мм) при температуре $130\text{--}140^\circ\text{C}$ ⁽³⁾. Слои получались на поверхности кварцевого сосуда, на которую предварительно были нанесены платиновые электроды⁽⁴⁾ длиной 30 мм с зазором между ними в 0,4 мм. Исследованные слои имели толщину от нескольких десятых до нескольких десятков микрон. Токи измерялись с помощью усилителя постоянного тока с входным сопротивлением $1,3 \cdot 10^{11}$ ом. Установка позволяла измерять токи силой до 10^{-14} а. Источником напряжения, подаваемого на слои, служила батарея сухих элементов до 500 в. Изменение интенсивности света производилось зачерненными металлическими сетками. Для монохроматизации света использовался зеркальный монохроматор ИСП-17А. Относительное спектральное распределение энергии, падающей на слой, определялось термостолбиком, располагаемым на месте слоя.

Темновая проводимость слоев индиго растет с повышением температуры. Температурная зависимость темнового тока, определенная в интервале $40\text{--}110^\circ\text{C}$, следует соотношению $i_m = i_0 \exp(-\varepsilon_m/2kT)$, справедливому, как было показано одним из авторов⁽⁵⁾, для большого числа красителей и пигментов. Для вакуумных условий величина энергии активации $\varepsilon_m = 1,75 \pm 0,05$ эв, что находится в удовлетворительном согласии со спектром поглощения твердого слоя индиго, полученного возгонкой. Действительно, начало крутого подъема кривой поглощения находится примерно при 720 мμ (рис. 1, з). Следует заметить, что измерения могли быть проведены в сравнительно узком интервале температур, так как при температурах выше 120°C индиго возгоняется с заметной скоростью⁽³⁾, а при температурах ниже 340°C сопротивление слоев настолько возрастает, что измерения становятся затруднительными. Даже для наиболее толстых исследованных нами слоев сопротивление, определенное экстраполяцией, имело при комнатной температуре величину порядка $10^{15}\text{--}10^{16}$ ом.

В условиях вакуума освещение слоев индиго видимым светом в области поглощения сопровождается ростом проводимости. При освещении монохроматическим светом проводимость может вырасти в десятки и сотни раз. При напуске кислорода фотопроводимость индиго, подобно фотопро-

водимости антрацена ⁽⁶⁾ и некоторых фталоцианинов ⁽⁷⁾, растет. Рост фотопроводимости зависит от давления и времени воздействия газа.

Как в вакууме, так и в атмосфере кислорода время установления стационарного фототока при освещении и спада фототока в темноте меньше постоянной времени усилительной схемы, составляющей несколько секунд. Фототок подчиняется закону Ома по крайней мере в полях до 5000 в/см. Зависимость фототока i_{ϕ} от интенсивности освещения L выражается формулой $i_{\phi} = aL^n$, где n — постоянная, не зависящая от длины волны. Для тонких тщательно обезгаженных слоев в условиях вакуума и при комнатной температуре $n = 1$; в присутствии кислорода $n < 1$ и зависит от давления газа и времени взаимодействия его со слоем. Мы имели слои, для которых $n = 0,7-0,8$. Температурный коэффициент фототока положителен. Изменения фототока с температурой следуют соотношению $i_{\phi} = i_0 \exp(-\epsilon_{\phi}/2kT)$, справедливому для ряда красителей, как это было установлено одним из авторов ⁽⁸⁾. Для интервала температур $0-80^{\circ}$ ϵ_{ϕ} равно примерно 0,4 эв. Как и для других исследованных ранее красителей, ϵ_{ϕ} в несколько раз меньше ϵ_m ⁽⁵⁾. Аналогичное соотношение между энергиями активации темновой проводимости и фотопроводимости справедливо и для некоторых ароматических углеводородов, как это недавно показано Шнайдером с сотр. ⁽⁹⁾. Тот факт, что $\epsilon_{\phi} < \epsilon_m$, по-видимому, свидетельствует о том, что при освещении имеет место накопление носителей тока на локальных уровнях, лежащих ниже «полосы» проводимости на глубине ϵ_{ϕ} ; для освобождения носителей тока с этих уровней требуется теперь меньшая термическая энергия ^(4, 5, 8, 12).

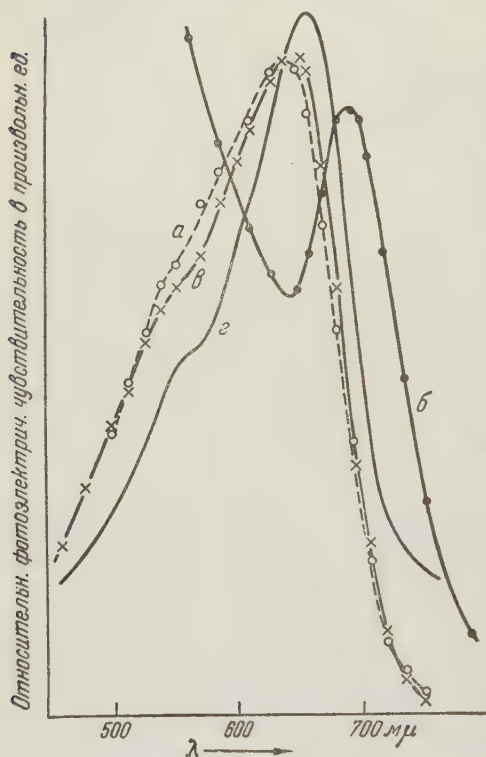


Рис. 1. a — спектральная кривая фотоэлектрической чувствительности для тончайшего слоя индиго в вакууме, рассчитанная на единицу падающей энергии; b — то же для толстого слоя; c — то же для тончайшего слоя в O_2 ($p = 275$ мм), $n = 0,77$; c — кривая поглощения твердого слоя индиго ⁽³⁾

Форма спектральной кривой фотоэлектрической чувствительности, рассчитанной на единицу падающей энергии, сильно зависит от толщины слоя индиго. Для тончайших равномерных слоев общий ход кривых как в вакууме (рис. 1, a), так и в атмосфере кислорода (c) достаточно хорошо, вплоть до слабо выраженного максимума при 500 мμ, воспроизводит спектральную кривую поглощения слоя индиго, полученного возгонкой в вакууме (c). Кривая b рассчитана с учетом нелинейной зависимости фототока от интенсивности освещения ($n = 0,77$), т. е. по формуле $S_{\lambda} = i_{\phi}/L_{\lambda}^n$, где L_{λ} — относительная интенсивность для длины волны λ *. Почти полное совпадение кривых a и c свидетельствует о том, что напускание кислорода на слой, увеличивая общую фотоэлектрическую чувствительность, не ска-

* Эта формула дает правильные значения фотоэлектрической чувствительности S_{λ} , тогда как формула, использованная в работе ⁽⁷⁾, давала эти значения в степени $1/n$. Однако, поскольку обычно n близко к 1, кривые, рассчитанные по обеим формулам, не сильно различаются между собой.

зывается на ее спектральном распределении. Это означает, что как в вакууме, так и в присутствии кислорода фотопроводимость обусловлена поглощением света в собственной полосе поглощения индиго. На кривой фотоэлектрической чувствительности толстых слоев, независимо от того, производится ли фронтальное или тыловое освещение, имеется провал в области максимального поглощения, равно как в области максимальной фотоэлектрической чувствительности тончайших слоев. Вследствие этого на кривой со стороны длинных волн наблюдается максимум (кривая б), образование которого не может быть непосредственно сопоставлено с полосой поглощения. Для слоев средней толщины мы получали кривые, занимающие промежуточное положение между кривыми а и б.

Оптическая энергия активации E_{Φ} , определенная по кривым а и в методом $\lambda_{1/2}^{(10)}$, составляет $\sim 1,79$ эв, что находится в хорошем согласии с термической энергией активации темновой проводимости. Оптическую энергию активации мы определяли также методом «фотоэлектрических прямых»⁽¹¹⁾, согласно которому относительное распределение по энергиям электронов, освобожденных в полупроводниках при освещении светом черного тела, такое же, как и распределение электронов, освобожденных нагреванием при температуре, соответствующей температуре черного излучения. Следовательно, фототок при таком освещении должен подчиняться формуле Ричардсона $i_{\Phi} = AT^2 \exp(-E_{\Phi}/kT)$, и потому между $\lg(i_{\Phi}/T^2)$ и $1/T$ должна существовать линейная зависимость. Источником излучения служила «температурная» лампа с вольфрамовой лентой. На рис. 2 показана зависимость $\lg(i_{\Phi}/T^2)$ от $1/T$, переменная в интервале 2473—1673°K для тонкого слоя индиго в вакууме. Как видно из рисунка, при температуре черного тела $\sim 2000^{\circ}\text{K}$ имеет место излом. Энергия активации, найденная из наклона отрезка а, составляет 1,75 эв и согласуется со значениями, определенными другими методами. Энергия, определенная по наклону отрезка б, равна 1,31 эв. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что разность этих энергий близка к величине $\epsilon_{\Phi} (\sim 0,4 \text{ эв})^*$. В какой мере такое сопоставление оправдано и какова природа наблюдаемого излома, покажут дальнейшие опыты, которые ведутся.

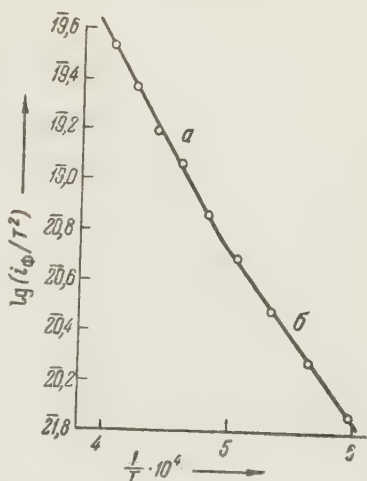


Рис. 2. Зависимость фототока от температуры излучения черного тела в координатах $\lg(i_{\Phi}/T^2)$ и $1/T$

Поступило
25 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. R. Brode, E. G. Pearson, G. M. Wymann, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1034 (1954); J. Weinstein, G. M. Wymann, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2387 (1956).
² H. Eller, C. R., **239**, 975 (1954). ³ А. Т. Варта́нян, ЖФХ, **30**, 1028 (1956).
⁴ А. Т. Варта́нян, ЖФХ, **20**, 1065 (1946). ⁵ А. Т. Варта́нян, Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 1541 (1956). ⁶ А. Т. Варта́нян, ДАН, **71**, 641 (1950). ⁷ А. Т. Варта́нян, И. А. Карпович, ДАН, **111**, 561 (1956); ЖФХ, **32**, 178 (1958). ⁸ А. Т. Варта́нян, А. Н. Теренин, J. Phys. USSR, **4**, 173 (1941); А. Т. Варта́нян, Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 169 (1952). ⁹ J. Kommandeur, G. J. Koringek, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., **35**, 998 (1957). ¹⁰ T. S. Moss, Photoconductivity in the Elements, London, 1952. ¹¹ B. Lange, Die Photoelemente und ihre Anwendung, T. 1, Leipzig, 1940, S. 109. ¹² А. Т. Варта́нян, ЖФХ, **27**, 272 (1953).

* Вопрос о том, следует ли при вычислении величины ϵ_{Φ} пользоваться формулой $i_{\Phi} = i_0 \exp(-\epsilon_{\Phi}/2kT)$ или $i_{\Phi} = i_0 \exp(-\epsilon_{\Phi}/kT)$, нуждается для индиго в специальном теоретическом рассмотрении. В последнем случае $\epsilon_{\Phi} = 0,2$ эв, и указанное соотношение нарушится.

Г. З. ГЕРШУНИ и Е. М. ЖУХОВИЦКИЙ

ЗАМКНУТЫЙ КОНВЕКТИВНЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 20 IX 1958)

Если жидкость заполняет полость, в которой поддерживается большая разность температур, то конвективное движение происходит, очевидно, так, что вязкость и теплопроводность играют существенную роль лишь в тонком слое вблизи поверхности, ограничивающей полость, основная же часть жидкости образует ядро, движущееся как идеальная жидкость. Свойства такого замкнутого пограничного слоя и ядра исследованы очень слабо. Двухмерный случай такого движения в прямоугольной щели рассматривался Батчелором ⁽¹⁾. Им было высказано предположение об однородности температуры и вихря скорости в ядре при стационарном двухмерном движении.

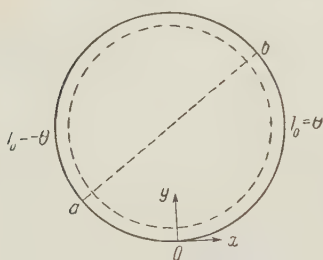


Рис. 1

Впоследствии однородность вихря была доказана ⁽²⁾, правда, для случая движения ядра внутри изотермического замкнутого слоя, генерируемого, например, движением границы. Это доказательство может быть элементарно распространено и на случай двухмерного стационарного конвективного движения, если считать ядро изотермическим, что кажется весьма естественным, по крайней мере для простых по форме областей. Постоянный в ядре вихрь скорости может быть найден, очевидно, как собственное значение задачи о замкнутом пограничном слое, окружающем ядро. Задача эта, поставленная Батчелором ⁽¹⁾, не была, однако, решена. Результаты, приведенные в ^(1,3), получены из оценочных соображений.

В данной заметке приводится решение задачи о замкнутом конвективном пограничном слое в горизонтальном круговом цилиндре. Поверхность цилиндра радиуса R поддерживается при температуре $T_0 = \Theta \sin x$, где x — координата вдоль окружности (рис. 1), а Θ — постоянная во времени амплитуда. Однородная (по предположению) в ядре температура принята за нуль отсчета температуры. Условие однородности вихря скорости в ядре для данной формы сечения означает, что ядро вращается как твердое тело со скоростью $v_\varphi = \omega r$, где ω — угловая частота, которая должна быть найдена.

Уравнения пограничного слоя, если пренебречь кривизной слоя и ввести безразмерные переменные (единицами скорости, температуры и расстояния являются соответственно v/R , Θ и R), запишутся так:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + G \sin x T; \quad (1)$$

$$v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{1}{Pr} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}; \quad \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} = 0. \quad (2)$$

Здесь $G = g\beta\Theta R^3/\nu^2$ — число Грассхофа и $Pr = \nu/\chi$ — число Прандтля.

Будем предполагать, что скоростной и температурный слои имеют одинаковую толщину δ ($\delta \ll 1$). Температура и скорость на поверхности цилиндра и на границе слоя с ядром удовлетворяют обычным граничным условиям. К ним добавляются некоторые дополнительные условия, следующие из (1)–(2). Таким образом, с учетом того, что $\delta \ll 1$, будем иметь:

$$\text{при } y = 0: v_x = v_y = 0, \quad \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = -G \sin^2 x, \quad T = \sin x, \quad \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0;$$

$$\text{при } y = \delta: v_x = \bar{\omega} \equiv \frac{\omega R^2}{\nu}, \quad \frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = 0, \quad T = \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0. \quad (3)$$

Кроме того, температура и скорость как функции x должны удовлетворять условию цикличности, причем из граничных условий (3) легко догадаться, что функция T должна быть периодической с периодом 2π , а v_x — с периодом π .

Приближенное решение уравнений (1)–(2) будем искать в виде

$$v_x = \bar{\omega} (P_1 + P_2 \cos 2x + \beta P_3 \sin 2x), \quad (4)$$

$$T = Q_1 \sin x + \alpha Q_2 \cos x. \quad (5)$$

Функции (4)–(5) обладают нужным периодизмом по x ; коэффициенты P и Q можно выбрать в виде полиномов по y так, чтобы удовлетворить всем условиям (3).

Эти полиномы оказываются такими (здесь $z = y/\delta$):

$$P_1 = z(2 - 2z^2 + z^3) - \frac{1}{12} \frac{G \delta^2}{\omega} z(1 - z)^3, \quad P_2 = -\frac{1}{12} \frac{G \delta^2}{\omega} z(1 - z)^3, \\ P_3 = Q_2 = z(1 - z)^3(1 + 3z), \quad Q_1 = (1 - z)^3(1 + z). \quad (6)$$

Если считать толщину слоя δ не зависящей от x , то приближенное решение (4)–(5) будет содержать 4 неопределенных параметра: $\bar{\omega}$, δ , α и β . Эти параметры определим из требования, чтобы (4) и (5) были решениями уравнений «в среднем». Для этого уравнения Навье — Стокса и теплопроводности проинтегрируем по y в пределах от 0 до δ и по x от 0 до $\pi/2$ и от $\pi/2$ до π . Получающиеся таким образом 4 интегральных соотношения после подстановки в них (4) и (5) дают уравнения для искомых параметров.

Опуская вычисления, приведем окончательные формулы:

$$\omega = 0,629 \frac{\nu}{R^2} \left(\frac{G}{Pr} \right)^{1/2}; \quad \delta = 4,34 R (G Pr)^{-1/4}; \\ \alpha = -2,69; \quad \beta = -\left(4,03 + \frac{1,55}{Pr} \right) \quad (7)$$

(угловая скорость вращения ядра и средняя толщина пограничного слоя даны в размерном виде).

Полученные формулы позволяют, в частности, найти в любой точке поверхности плотность теплового потока, равную $-\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=0}$ (κ — коэффициент теплопроводности жидкости). Точки, в которых плотность теплового потока обращается в нуль, определяются из условия $(\partial T / \partial y)_{y=0} = 0$, что дает, согласно (5) и (6), $\tan x = -\alpha Q_2'(0) / Q_1'(0) = -1,34$, т. е. эти точки лежат на концах диаметра, составляющего угол 53° с вертикалью (точки a и b на рис. 1). Любопытно, что положение этих точек не зависит от параметров G и Pr . Полный поток тепла через сечение (на единицу длины

вдоль оси цилиндра) равен

$$Q = -\kappa \int_a^b \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=0} dx = 1,54 \Theta \kappa (G Pr)^{1/4}. \quad (8)$$

Условие, при котором реализуется рассматриваемый режим конвективного движения, может быть получено из требования $\delta \ll R$, откуда следует $G Pr \gg 350$. При малых значениях параметра Релея $G Pr$ происходит слабая конвекция без образования пограничного слоя (см. (4)); конвективный тепловой поток в этих условиях возрастает квадратично с ростом $G Pr$.

Следует заметить, что предположение об отсутствии зависимости δ от x не является существенным ограничением. Если нужно знать вид функции $\delta(x)$, то его можно найти, не меняя метода рассмотрения: для этого нужно аппроксимировать разумным образом функцию $\delta(x)$, и тогда дело сведется, очевидно, к увеличению числа параметров, подлежащих определению. Подчеркнем, что все рассмотрение ведется в предположении строгой стационарности движения, иначе, конечно, однородность температуры и вихря в ядре не будут иметь места. Применяемый весьма простой приближенный метод позволил рассмотреть ряд других подобных задач.

Пермский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
19 IX 1958

Пермский педагогический институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. K. Batchelor, Quart. Appl. Math., **12**, 3, 209 (1954). ² G. K. Batchelor, J. Fluid Mech., **1**, 2 177 (1956). ³ G. F. Carrier, Adv. Appl. Mech., **3**, 1 (1953).
⁴ Е. М. Жуховицкий, ЖТФ, **22**, в. 5 (1952).

Р. А. ДЕМИРХАНОВ, Т. И. ГУТКИН и В. В. ДОРОХОВ

МАССЫ ИЗОТОПОВ Th^{232} , U^{234} , U^{235} и U^{238}

(Представлено академиком Л. А. Арцимовичем 26 IX 1958)

Измерение масс изотопов Th^{232} , U^{234} , U^{235} и U^{238} дает возможность определить энергию связи нуклонов в ядрах не только этих изотопов, но и большого числа радиоактивных изотопов, связанных с ними естественно-радиоактивными рядами $4n$, $4n + 2$ и $4n + 3$. Точные значения масс этих изотопов непосредственными измерениями до настоящего времени не получены. Единственные масс-спектрографические данные, приведенные в (1), не могут быть использованы в качестве табличных значений (2).

Измерение масс изотопов Th^{232} , U^{234} , U^{235} и U^{238} производилось на масс-спектрографической установке, описанной в работе (3). Разрешающая способность прибора, определенная по дублетным линиям в этом диапазоне масс, была порядка 60 000—70 000. Определение масс изотопов производилось путем непосредственного сравнения с соответствующей массой органических соединений, в состав которых входили изотопы H^1 , C^{12} и N^{14} , массы которых с достаточной степенью точности были измерены ранее (3, 4).

Для образования дублетов при измерениях изотопов урана U^{234} , U^{235} и U^{238} в качестве органического соединения применялся перилен $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$ (масса 252).

При измерении массы U^{235} использовалась окись урана, обогащенная до 75% изотопом U^{235} . Дублет образовывался фрагментом перилена C_{19}H_7 с массой 235.

При измерении мало распространенного изотопа урана U^{234} использовалась окись урана, обогащенная U^{234} до $\sim 1\%$. Этот изотоп измерялся на массе 250 в виде $\text{U}^{234}\text{O}^{16}$. Для образования дублета применялся осколок перилена $\text{C}_{20}\text{H}_{10}$ с массой 250. Масса Th^{232} измерялась из дублета $\text{Th}^{232} - \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$. Ионы Th^{232} получались подогревом металлического тория в вольфрамовой лодочке; органическое соединение $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$ являлось осколком 1,5-дифенил-3-метилпиразолина $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$ с массой 236.

Контроль совместимости полученных значений производился путем определения массы изотопа U^{238} из различных дублетов: из дублета $\text{C}_{19}\text{H}_{10} - \text{U}^{238}$ и дублета $\text{C}_{18}\text{C}^{13}\text{H}_9 - \text{U}^{238}$.

Помимо этого, полученные значения контролировались путем сопоставления данных для разности масс $\text{C}^{12}\text{H} - \text{C}^{13}$, получаемой из дублета $\text{C}_{19}\text{H}_{10} - \text{C}_{18}\text{C}^{13}\text{H}_9$ и равной $\Delta M = 4,493 \pm 0,03$ м. ед. $\cdot 10^{-3}$ с соответствующим значением, полученным из непосредственного измерения в работе (4), $\Delta M = 4,471 \pm 0,003$ м. ед. $\cdot 10^{-3}$. Из сопоставления этих значений ΔM видно, что возможные систематические ошибки измерения в достаточной степени исключены (5).

Разрешение дублета $\text{C}^{12}\text{H} - \text{C}^{13}$ на массе 238 соответствует разрешающей способности прибора $\frac{M}{\Delta M} = \frac{238}{4,47 \cdot 10^{-3}} = 53\,000$. Полное разрешение этого дублета свидетельствует о том, что разрешающая способность была выше

этой величины. Каждое значение дублета получено в результате обработки 18—20 масс-спектрограмм, сфотографированных на различных пластинках.

Результаты измерений приведены в табл. 1. Как видно из этой таблицы, значения массы изотопа U^{238} , полученные из двух различных дублетов,

Таблица 1

Изотопы	Дублет	Величина дублета в 10^{-3} м. ед.	Соответствующее значение массы изотопа в м. ед.*
Th ²³²	$C_{16}^{12}H_{12}N_2^{14} - Th^{232}$	$62,010 \pm 0,228$	$232,111868 \pm 230$
U ²³⁴	$C_{20}^{12}H_{10}^{14} - U^{234}O^{16}$	$42,328 \pm 0,081$	$234,115492 \pm 84$
U ²³⁵	$C_{19}^{12}H_{17}^{14} - U^{235}$	$10,733 \pm 0,054$	$235,118841 \pm 59$
U ²³⁸	$C_{19}^{12}H_{10}^{14} - U^{238}$	$26,738 \pm 0,100$	$238,127262 \pm 102$
U ²³⁸	$C_{18}^{12}C^{13}H_9 - U^{238}$	$22,231 \pm 0,079$	$238,127298 \pm 82$
—	$C_{19}^{12}H_{10}^{14} - C_{18}^{12}C^{13}H_9$	$4,493 \pm 0,034$	—

* Ошибки в значениях масс даны в м. ед. $\cdot 10^{-6}$.

хорошо совпадают между собой в пределах приведенной ошибки измерения. Среднее значение, вычисленное с учетом «веса», равно $M_{U^{238}} = 238,127284 \pm \pm 35 \cdot 10^{-6}$ м. ед.

В табл. 2 приведены значения масс изотопов, полученные различными методами.

Таблица 2

Лит. источник	Массы в м. ед.			
	Th ²³²	U ²³⁴	U ²³⁵	U ²³⁸
(⁹)	$232,118520 \pm$ (нет)	—	—	$238,132320 \pm$ (нет)
(¹)	$232,107000 \pm 1200$	—	—	$238,129700 \pm 1500$
(²)	$232,111000 \pm 80$	$234,114400 \pm 300$	$235,117300 \pm 200$	$238,1260 \pm 300$
(¹⁰)	$232,109300 \pm 1000$	$234,112900 \pm 1000$	$235,115600 \pm 1000$	$238,124100 \pm 1000$
(¹¹)	$232,111600 \pm 700$	$234,114800 \pm 600$	—	$238,124800 \pm 600$
(⁶)	$232,110797 \pm 60^*$	$234,114076 \pm 100^*$	$235,117496 \pm 140^*$	$238,125223 \pm 110^*$
Наши данные	$232,111868 \pm 230$	$234,115492 \pm 84$	$235,118841 \pm 59$	$238,127284 \pm 35$

* При вычислении масс этих изотопов за базу принята величина [массы Pb^{208} , полученная в работе (¹⁰); ее ошибка равна ± 1000 м. ед. $\cdot 10^{-6}$.]

Из сопоставления данных настоящей работы с значениями, полученными из ядерных реакций (⁶), видно, что значения, вычисленные по данным ядерных реакций, занижены.

Если сделать поправку на то, что при вычислении данных работы (⁶) в качестве эталона принято значение массы изотопа Pb^{208} , полученное из неточных масс-спектрографических измерений (⁷), и взять в качестве эталонного значения данные, полученные нами ранее (⁸) (см. табл. 3), то расхождение окажется в пределах допустимого отклонения, за исключением U^{238} , для которого значения, полученные из ядерных реакций (⁶), отличаются на величину ~ 1 м. ед. $\cdot 10^{-3}$. Такое отклонение превышает приведенную выше величину ошибки измерения примерно в 7,5 раз. Поэтому измерение

массы изотопа U^{238} было проведено с применением различных углеводородных соединений, но заметных отклонений, свидетельствующих о наличии систематической ошибки, при этом не было получено.

Таблица 3

Изотопы	M — масса изотопа по данным настоящей работы в м. ед.	M' — масса изотопа по данным ядерных реакций (*) в м. ед.*	$\Delta = M - M'$ в 10^{-3} м. ед.
Th^{232}	$232,111868 \pm 230$	$232,111823 \pm 134$	$0,045 \pm 265$
U^{234}	$234,115492 \pm 84$	$234,115102 \pm 105$	$0,390 \pm 140$
U^{235}	$235,118841 \pm 59$	$235,118522 \pm 143$	$0,319 \pm 160$
U^{238}	$238,127284 \pm 35$	$238,126249 \pm 114$	$1,035 \pm 130$

* В качестве опорного значения взята масса Rb^{208} из работы (*).

Авторы выражают благодарность Е. Е. Барони и К. А. Ковырзиной за предоставление тяжелых углеводородов, а также М. И. Дзкуя, Г. А. Дороховой и П. С. Бростюк за практическую помощь в работе.

Поступило
29 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Stanford, H. E. Duckworth, Bull. Am. Phys. Soc., 26, № 3, 38 (1951).
² В. А. Кравцов, Усп. физ. наук, 147, в. 3, 341 (1952). ³ Р. А. Демирханов, Т. И. Гуткин, В. В. Дорохов, А. Д. Руденко, Атомная энергия, 2, 21 (1956). ⁴ Р. А. Демирханов, Т. И. Гуткин, В. В. Дорохов, Атомная энергия, 6, 544 (1957). ⁵ Т. И. Гуткин, Приб. и техн. эксп., № 5 (1957).
⁶ J. R. Huizenga, Physica, 21, № 5, 410 (1955). ⁷ H. E. Duckworth, P. S. Preston, Phys. Rev., 82, 468 (1951). ⁸ Р. А. Демирханов, Т. И. Гуткин, В. В. Дорохов, ДАН, 118, № 6 (1958). ⁹ M. D. Stern, Rev. Mod. Phys., 21, 316 (1949). ¹⁰ G. Stanford et al., Phys. Rev., 85, № 6, 1039 (1952). ¹¹ В. А. Кравцов, Усп. физ. наук, 54, в. 1, 3 (1954).

В. ПОКРОВСКИЙ, Ф. УЛИНИЧ и С. САВВИНЫХ

НЕЛОКАЛЬНОЕ ОТРАЖЕНИЕ В ВОЛНОВОДАХ ПЕРЕМЕННОГО СЕЧЕНИЯ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 25 IX 1958)

В предыдущем сообщении (^{1а}) было рассмотрено отражение и рассеяние волн на локальных дефектах формы волновода. В настоящей работе рассматривается нелокальное отражение и рассеяние, обусловленные нерегулярностью формы волновода в целом. Как и в предыдущей работе, для простоты исследуется случай плоского волновода.

Следуя работе (^{1а}), будем искать потенциал U в виде ряда последовательных приближений. В нулевом приближении получаем, как и в (^{1а}), уравнение

$$\frac{1}{f} \frac{d^2}{d\zeta^2} \left(f \frac{dU_{0n}}{d\zeta} \right) + k_n^2(\zeta) U_{0n} = 0, \quad k_n^2 = k^2 - \frac{\lambda_n^2}{f^2}. \quad (1)$$

Все обозначения здесь совпадают с обозначениями (^{1а}). Подчеркнем, что в данном случае функцию $f = f(x, \zeta)$, описывающую форму волновода, следует считать аналитической функцией, не имеющей особенностей и нулей на вещественной оси. Кроме того, предположим, что особенности $f(z)$ являются простыми полюсами. Для простоты примем, что в волноводе отсутствуют точки поворота, т. е. на вещественной оси $k_n^2 \neq 0$.

При решении уравнения (1) необходимо учесть не только проходящую, но и отраженную волны. Амплитуда отражения ввиду малости α и гладкости границы волновода $f(z)$ является экспоненциально малой величиной типа $e^{-A|\alpha|}$ ($A > 0$).

Задача об отыскании амплитуды отражения для исследуемого случая была решена в работах (^{1б, в}).

Найденная в этих работах амплитуда отражения R определяется асимптотическими равенствами

$$U_{0n} \sim \frac{1}{\sqrt{k_n f}} \exp \left[i \int_{\zeta_0}^{\zeta} k_n d\zeta \right] \quad \text{при } \zeta \rightarrow +\infty,$$

$$U_{0n} \sim \frac{1}{\sqrt{k_n f}} \left(\exp \left[i \int_{\zeta_0}^{\zeta} k_n d\zeta \right] + R \exp \left[-i \int_{\zeta_0}^{\zeta} k_n d\zeta \right] \right) \quad \text{при } \zeta \rightarrow -\infty. \quad (2)$$

Мы ограничимся случаем, рассмотренным в (^{1б}), когда $\alpha f_0 \ll 1$, $k f_0 \sim 1$ (f_0 — поперечные размеры волновода). В этом случае, согласно (^{1б}), имеем

$$R = -i \exp \left[2i \int_{\zeta_0}^{\zeta} k_n d\zeta \right], \quad (3)$$

где ζ_0 — комплексный корень уравнения

$$k_n(\zeta_0) = 0, \quad (4)$$

дающий минимальное положительное значение $\text{Im} \int_{\zeta_0}^{\zeta^*} k_n d\zeta$. Выражение (3) определяет отражение волны с индексом n в нулевом приближении.

Пусть на левом конце волновода возбужден лишь один тип волн U_{0l}^+ с индексом l . Уравнения первого приближения, как и в (1^a), имеют вид

$$\frac{1}{f} \frac{d}{d\zeta} \left(f \frac{dU_{1n}}{d\zeta} \right) + k_n^2 U_{1n} = R_{ln} U_{0l}^+ + Q_{nl} \frac{dU_{0l}^+}{d\zeta}. \quad (5)$$

Решения уравнений (5) отыскиваются с помощью функций Грина $G_n(\zeta, \zeta')$, которые строятся обычным способом. Асимптотически на правом конце волновода имеем

$$U_{1n}(\zeta) = -\frac{i}{2} U_{0n}^+(\zeta) \int_{-\infty}^{\infty} f(\zeta') U_{0n}^-(\zeta') \left[R_{nl}(\zeta') U_{0l}^+(\zeta') + Q_{nl}(\zeta') \frac{dU_{0l}^+(\zeta')}{d\zeta'} \right] d\zeta'. \quad (6)$$

Коэффициент при $U_{0n}^+(\zeta)$ представляет собой амплитуду рассеяния n -й волны M_{nl}^+ , деленную на α^2 .

Входящие под интеграл (6) функции U_{0n}^- , U_{0l}^+ имеют вид

$$U_{0l}^+ = \frac{1}{\sqrt{k_n f}} \left\{ \exp \left[i \int^{\zeta} k_l d\zeta \right] + R_l^+(\zeta) \exp \left[-i \int^{\zeta} k_n d\zeta \right] \right\}, \quad (7)$$

$$U_{0n}^- = \frac{1}{\sqrt{k_n f}} \left\{ \exp \left[-i \int^{\zeta} k_n d\zeta \right] + R_n^-(\zeta) \exp \left[i \int^{\zeta} k_n d\zeta \right] \right\}.$$

В дальнейшем мы покажем, что вклад в интеграл (6) членов, содержащих R_m^{\pm} , мал по сравнению с вкладом первых членов. Отбрасывая вторые члены, имеем

$$M_{nl}^+ = -\frac{i\alpha^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{R_{nl} + ik_n Q_{nl}}{\sqrt{k_n(\alpha\zeta) k_l(\alpha\zeta)}} \exp \left[i \int^{\zeta} (k_n - k_l) d\zeta' \right] d\zeta. \quad (8)$$

Интеграл (8) оценивается методом перевала. Точка перевала ζ_1 , в которой $k_n = k_l$, совпадает с полюсом функции $f(\alpha\zeta)$. Используя для R_{nl} и Q_{nl} выражения, приведенные в (1^a)*, получим

$$M_{nl}^+ = \frac{i\pi(\lambda_l^2 - \lambda_n^2) \alpha_{nl}}{3} \exp \left[i \int^{\zeta_1} (k_l - k_n) d\zeta \right] (1 + O(\alpha^{1/2})) \quad (n \neq l). \quad (9)$$

Очевидно, что в качестве ζ_1 выбирается тот из полюсов $f(\alpha\zeta)$, который дает наименьшее положительное значение $\text{Im} \int^{\zeta_1} (k_l - k_n) d\zeta$.

Оценим вклад, вносимый членами U_{0m}^{\pm} , содержащими $R_m^{\pm}(\zeta)$. С помощью преобразований, указанных в работе (1⁶) (формулы (1.5) — (1.8)), можно

* Пользуемся случаем исправить неточность, вкрающуюся в выражение для Q_{nl} статьи (1⁶). Истинное выражение Q_{nl} таково:

$$Q_{nl} = \alpha \alpha_{nl} [(f')^2 - 1/2 f f'']'.$$

получить для $R_m^\pm(\zeta)$ точную формулу

$$R_m^\pm(\zeta) = -\frac{i\alpha^2}{2} \int_{-\infty}^{\infty} q_m(\alpha\zeta') U_{0m}^\pm \exp\left[\pm i \int_{-\infty}^{\zeta'} k_m d\zeta'\right] d\zeta';$$

$$q_m = \frac{3[(k_m f')^2 - 2k_m f(k_m f)']}{4k_m^3 f^2}. \quad (10)$$

Для оценки вклада, внесимого членами с $R_m^\pm(\zeta)$ в амплитуду отражения (6), заменим в (10) функции $U_{0m}^\pm(\zeta)$ бегущими волнами $\exp\left[\pm i \int_{-\infty}^{\zeta} k_m d\zeta'\right]$. Вычисление интегралов в этом приближении дает

$$R_m^\pm(\zeta) \simeq \frac{\alpha^2}{2} \frac{q_m(\alpha\zeta)}{k_m(\alpha\zeta)} \exp\left[\pm 2i \int_{-\infty}^{\zeta} k_m d\zeta'\right] (1 + O(\alpha)). \quad (11)$$

Подчеркнем, что оценка (9) становится неверной при $\zeta \rightarrow \infty$.

Оценим теперь интерференционные члены. Для определенности возьмем один из них

$$\int_{-\infty}^{\infty} R_{nl}(\zeta) \frac{R_n^-(\zeta)}{\sqrt{k_l k_n}} \exp\left[i \int_{-\infty}^{\zeta} (k_l + k_n) d\zeta'\right] d\zeta \sim \int_{-\infty}^{\infty} F(\alpha\zeta) \exp\left[i \int_{-\infty}^{\zeta} (k_l - k_n) d\zeta'\right] d\zeta, \quad (12)$$

$$\text{где } F(\alpha\zeta) \simeq \frac{\alpha^2}{2} \frac{R_{nl}}{\sqrt{k_l k_n}} \frac{q_n}{k_n}.$$

Оценка интеграла (12) методом перевала дает величину порядка α^4 по сравнению с M_{nl}^- . Член, содержащий произведение $R_l^+ R_n^-$, будет еще меньше.

Аналогичные вычисления дают для волн, рассеянных назад, амплитуду

$$M_{nl}^- = \frac{i\pi(\lambda_l^2 - \lambda_n^2)\alpha_{nl}}{3} \exp\left[i \int_{-\infty}^{\zeta_2} (k_l - k_n) d\zeta'\right] (1 - O(\alpha^4)) \quad (n \neq l), \quad (13)$$

где ζ_2 — тот полюс функции $f(\alpha\zeta)$, в котором $k_l + k_n = 0$. Можно показать, что добавки к волне с индексом l , получаемые в первом приближении, малы по сравнению с нулевым.

Анализ показывает, что высшие приближения дают вклад высшего порядка по α по сравнению с нулевым и первым приближениями.

Институт радиифизики и электроники
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступило
24 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ а) В. Покровский, Ф. Улинич, С. Саввинных, ДАН, 120, 504 (1958); б) ЖЭТФ, 34, 1272 (1958); в) ЖЭТФ, 34, 1629 (1958).

Е. Д. ЩУКИН и В. И. ЛИХТМАН

О ХРУПКОМ РАЗРЫВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЦИНКА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 6 IX 1958)

Работами, проведенными в нашей лаборатории (^{1,11}), изучены при различных условиях опыта закономерности развития пластической деформации, всегда предшествующей хрупкому разрушению монокристаллов цинка. При этом нормальное к плоскости спайности разрывное напряжение p_c для различно ориентированных монокристаллов отнюдь не постоянно: чем меньше угол между осью растягиваемого образца и плоскостью базиса, тем больше предельный пластический сдвиг, выше достигаемое к моменту разрыва скалывающее напряжение τ_c и ниже p_c ; закон Зюгке ($p_c = \text{const}$) в данном случае совершенно неприменим.

Известно, что действительные напряжения отрыва по плоскостям спайности на несколько порядков величины меньше вычисляемых для идеальной решетки; такое расхождение связывается обычно с присутствием в кристалле микротрещин. Естественно предположить, что, если процесс отрыва обусловлен присутствием микротрещины, величина которой c при данном p_c становится «опасной», то само зарождение и развитие микротрещины до опасной величины связано с предшествующей пластической деформацией, в ходе которой неоднородности сдвигообразования приводят к резким локальным концентрациям напряжений и зарождению микрополостей.

Следуя Зинеру (²), наиболее простую оценку опасной величины растягивающего напряжения p_c при наличии в теле трещины размера c можно дать следующим образом (рис. 1). До появления трещины плотность упругой энергии в теле была равна $w = p^2 / 2E$, где E — модуль Юнга. При возникновении трещины происходит разгрузка на площади $\sim c^2$; убыль упругой энергии (на единицу длины в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа) составляет при этом $\sim p^2 c^2 / 2E$. Вместе с тем образование новой поверхности $\sim 2c$ связано с затратой работы $2c\sigma$, где σ — удельная свободная поверхностная энергия. Общий прирост энергии равен $\Delta W = 2c\sigma - p^2 c^2 / 2E$. Кривая $\Delta W(c)$ имеет максимум при $\partial(\Delta W) / \partial c = 0$. Следовательно, трещина с шириной c теряет устойчивость при приложении перпендикулярно к ее плоскости опасного напряжения $p_c = (2\sigma E / c)^{1/2}$.

Подобная формула впервые была предложена Гриффитсом (³). За исключением некоторых различий в числовом коэффициенте, результат остается тем же при самых разнообразных постановках задачи (⁴).

Таким образом, можно ожидать, что при наличии в теле трещины с величиной c опасное напряжение, нормальное к плоскости трещины, определяется соотношением

$$p_c = \alpha \sqrt{E\sigma/c}, \quad (1)$$

где α — некоторый безразмерный коэффициент, не сильно отличающийся от 1.

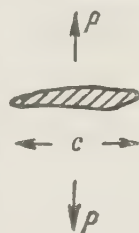


Рис. 1

Пусть под действием складывающего напряжения τ кристалл претерпел сдвиг на величину Δ , который не распространился, однако, на все сечение кристалла благодаря наличию достаточно прочного препятствия O в плоскости скольжения (рис. 2а). Основной областью локализации сдвига оказывается при этом интервал $MO = s(\Delta)$. Поле напряжений вокруг такого дефекта можно уподобить упругому полю надреза с длиной s , параллельного приложенному складывающему напряжению τ . Как показывает теория упругости ⁽⁵⁾, максимальные растягивающие напряжения возникают при

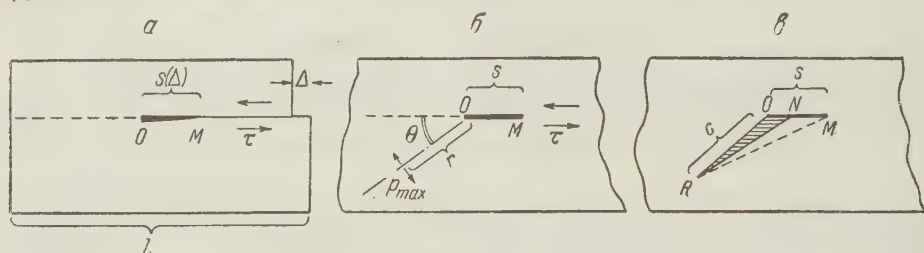


Рис. 2

этом вдоль линии, отклоненной от плоскости надреза на угол θ , где они достигают величины $p_{\max} \sim \tau(s/r)^{1/2}$; r — расстояние данной точки от вершины надреза (рис. 2б).

Пусть в области максимальной концентрации напряжений возникает трещина NOR величиною c . Тогда высокая концентрация напряжений будет снята не только на площади самой трещины NOR , но и на значительно большей площади $\sim \Delta MOR$ (рис. 2в).

В отсутствие трещины плотность упругой энергии в районе интервала MO была равна $w = p^2/2E \approx \tau^2 s/2Er = w(r)$. Убыль энергии при раскрытии трещины (на единицу длины в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа) составляет примерно

$$\iint_{\Delta MOR} w(r) dS \approx \int_{r_0}^c \frac{\tau^2 s}{2Er} s \left(1 - \frac{r}{c}\right) dr = \\ = \frac{\tau^2 s^2}{2E} \left(\ln \frac{c}{r_0} - \frac{c-r_0}{c} \right) \approx \frac{\tau^2 s^2}{2E} \ln \frac{c}{r_0} \text{ при } c \gg r_0.$$

(Нижний предел интеграции $r_0 \sim b$ определяется неприменимостью соотношений теории упругости в непосредственной близости от точки O ; b — трансляционная постоянная решетки.)

Вместе с тем образование трещины требует затраты работы $\sim 2c\sigma$. Общий прирост энергии равен $\Delta W \approx 2c\sigma - (\tau^2 s^2/2E) \ln(c/r_0)$. Функция $\Delta W(c)$ имеет минимум при $\partial(\Delta W)/\partial c = 2\sigma - \tau^2 s^2/2Ec = 0$. Следовательно, при накоплении в плоскости скольжения на интервале $s = s(\Delta)$ незавершенных сдвигов в кристалле может возникнуть равновесная клиновидная трещина величиною $c \approx \tau^2 s^2/4E\sigma$ *.

С точки зрения анализа хрупкого разрушения нас интересует предельный случай наибольшего возможного c . Такой случай будет иметь место, если перед «совершенно непроницаемым» препятствием O интервал высокой концентрации незавершенных сдвигов s достигнет по порядку величины размеров всей плоскости скольжения L (для нетолстых монокристаллов (≤ 1 мм) L близко к диаметру, для поликристаллов — это размер зерна).

* Для того чтобы такая равновесная трещина действительно возникла, необходим выигрыш в работе: $\Delta W < 0$ при $c = \tau^2 s^2/4E\sigma$, или $\tau^2 s^2/4E\sigma > 2,7r_0$ (порядка нескольких b).

Таким образом, следует полагать, что при приложении в плоскости скольжения складывающегося напряжения τ , в кристалле может возникнуть трещина с размером вплоть до

$$c = \beta \tau^2 L^2 / E \sigma, \quad (2)$$

где безразмерный коэффициент β по порядку величины не сильно отличается от 1*.

Совершенно аналогичное соотношение может быть получено на основе теории дислокаций, поскольку образование незавершенного сдвига есть, очевидно, не что иное, как формирование скопления n дислокаций. Действительно, $n \approx \pi(1 - \mu) L \tau / G b$, где G — модуль сдвига и μ — коэффициент Пуассона⁽⁶⁾; согласно⁽⁷⁾ при слиянии n дислокаций возникает трещина величины $c \approx n^2 G b^2 / 8 \pi (1 - \mu) \sigma$, т. е. $c \approx \{\pi(1 - \mu) / 8\} (\tau^2 L^2 / G \sigma)$.

Подставляя теперь найденное значение максимально возможной величины трещины (2) в соотношение Гриффитса⁽¹⁾, мы получаем вместо закона Зонке $p_c = \text{const}$ новое соотношение

$$p_c \tau_c = \text{const} = K^2, \quad \text{где } K = \gamma' \sqrt{E \sigma / L} = \gamma \sqrt{G \sigma / L}; \quad (3)$$

здесь G — модуль сдвига, а безразмерные коэффициенты γ' и γ по порядку величины близки к единице. Соотношение (3) можно характеризовать как «условие постоянства произведения нормального и скалывающего напряжений» при хрупком отрыве.

Входящие в (3) напряжения p_c и τ_c приложены, вообще говоря, к разным плоскостям (рис. 2б). Однако для монокристаллов цинка условия значительно упрощаются, поскольку единственной плоскостью скольжения и единственной ярко выраженной плоскостью спайности (при данных условиях) служит одна и та же плоскость базиса. Трещине выгодно развиваться в том направлении θ , где всего выше локальная концентрация растягивающих напряжений (согласно⁽⁷⁾ в однородной изотропной среде угол $\theta \approx 70^\circ$). Поскольку в гексагональном кристалле цинка нет плоскости спайности в соответствующем направлении, зародышевая микротрещина должна приобрести ступенчатый вид: расколы по плоскости базиса чередуются при этом, вероятнее всего, с расколами по плоскости призмы (рис. 3). Но расколу по базису произойти легче, чем расколу по призме, и с этой точки зрения выгоднее, чтобы «базисные» ступеньки были значительно длиннее, чем «призменные». Следовательно, в случае цинка угол θ будет невелик, и при анализе данных о хрупком разрушении пиковых монокристаллов по плоскости базиса напряжение p_c в условии (3) можно отнести к той же плоскости, что и τ_c .



Рис. 3

Если разрыв происходит при угле χ между плоскостью скольжения и направлением растяжения, то $\tau_c = P_c \sin \chi \cos \chi$ и $p_c = P_c \sin^2 \chi$, где P_c — истинное растягивающее напряжение в момент разрыва. Следовательно,

$$p_c / \tau_c = \text{tg } \chi. \quad (4)$$

Решая (4) совместно с (3), находим

$$p_c = K \sqrt{\text{tg } \chi}; \quad \tau_c = K \sqrt{\text{ctg } \chi}. \quad (5)$$

Рис. 4а показывает, что экспериментальные значения $p_c(\chi)$ и $\tau_c(\chi)$ для хрупкого разрыва монокристаллов цинка по плоскости базиса при

* С этой точки зрения увеличение прочности монокристаллов при легировании можно связать с уменьшением эффективной величины s и, соответственно, коэффициента β в (2): легированные монокристаллы деформируются более однородно, и при тех же напряжениях незавершенные локальные сдвиги оказываются меньше, чем в чистых монокристаллах.

температуре жидкого азота ⁽¹⁾ хорошо совпадают с кривыми, отвечающими уравнениям (5), при $K = 200 \text{ г/мм}^2$. Полагая для образцов цинка $G = 3 \cdot 10^{11} \text{ дн/см}^2$, $\sigma = 10^3 \text{ эрг/см}^2$ и $L = d = 0,1 \text{ см}$, получаем $\gamma = K/(G\sigma/L)^{1/2} \approx 0,4$.

На рис. 4 б приведены аналогичные данные для хрупкого разрушения амальгамированных монокристаллов цинка при комнатной температуре ⁽¹⁾. Экспериментальные точки в пределах ошибок опыта по-прежнему совпадают с кривыми (5), но постоянная K оказывается равной $\sim 80 \text{ Г/мм}^2$, что

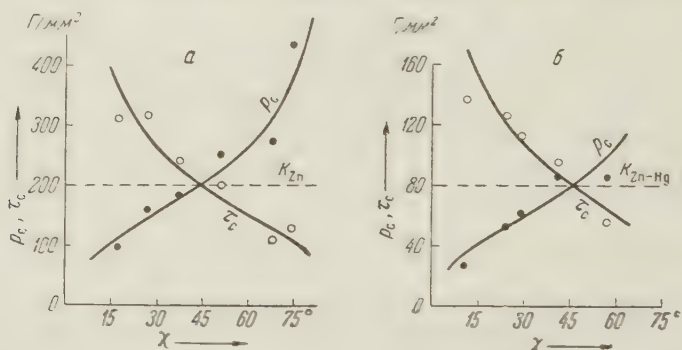


Рис. 4. Нормальные напряжения ρ_c и скалывающие напряжения τ_c при разрыве по плоскости базиса для различно ориентированных монокристаллов цинка. Кривые $\rho_c(\chi)$ и $\tau_c(\chi)$ построены теоретически согласно (5); постоянная K выбрана из условия наилучшего совпадения опытных точек и теоретических кривых. а — монокристаллы чистого цинка при -196° ; б — амальгамированные монокристаллы цинка при 20°

представляется возможным связать лишь с резким понижением свободной поверхностной энергии цинка в присутствии ртути, вызывающим адсорбционное понижение прочности (σ^{-11}). Это относительное изменение σ составляет $(K_{Zn} - K_{Zn-Hg})^2 \sim 6$ раз (точнее, несколько меньше, если учесть зависимость модуля G от температуры), т. е. в присутствии ртути поверхностное натяжение на зародышевых микротрещинах понижено примерно до 200 эрг/см^2 .

Примечание при корректуре. После того как эта статья была представлена в редакцию ДАН, появилась работа Стрo ⁽¹²⁾, в которой автор, используя иную модель, теоретически приходит к формулировке условия хрупкого разрыва, близкого к описанному в данной статье.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
7 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, Л. С. Брюханова, ДАН, 120, № 4 (1958). ² C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, Chicago, 1948. ³ A. A. Griffith, Phil. Trans. Roy. Soc., A, 221, 163 (1920). ⁴ N. J. Petch, Progr. Metal Phys., 5, 1 (1954). ⁵ Г. Нейбер, Концентрация напряжений, 1947. ⁶ J. D. Eshelby, F. C. Frank, F. R. N. Nabarro, Phil. Mag., 42, 351 (1951). ⁷ A. N. Stroh, Proc. Roy. Soc., A, 223, 404 (1954). ⁸ В. Н. Рожа́нский, Н. В. Перцов, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, ДАН, 116, 769 (1957). ⁹ А. П. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1284. ¹⁰ Е. Д. Щукин, ДАН, 118, 1105 (1958). ¹¹ П. А. Ребиндер, В. И. Лихтман, Л. А. Кочанова, ДАН, 111, 1278 (1956). ¹² A. N. Stroh, Phil. Mag., 3, 597 (1953).

Б. А. АНДРЕЕВ

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМ РЕЛЬЕФОМ И АНОМАЛИЯМИ СИЛЫ ТЯЖЕСТИ В СЛУЧАЕ НЕСКОЛЬКИХ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА ПЛОТНОСТИ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 6 X 1958)

В статье рассматривается случай, когда аномальное гравитационное поле обусловлено действием нескольких границ раздела плотности одинаковой формы и расположенных одна от другой на постоянном расстоянии по вертикали, т. е. случай слоистой среды, имеющий важное значение в геологии и геофизике.

В случае одной границы раздела имеет место известное приближенное соотношение (см., например, (1))

$$\Delta g(x_2) - \Delta g(x_1) \cong 2k\pi\sigma(H_1 - H_2), \quad (1)$$

где k — гравитационная постоянная; σ — избыточная плотность, т. е. разность плотности верхнего и нижнего слоев; H_1 и H_2 — значения глубин до границы раздела в точках $x = x_1$ и $x = x_2$ оси x (линии наблюдений), идущей вкост простиранию структур.

Нередко на практике соотношение (1) используют и при наличии в разрезе нескольких подобно расположенных границ раздела, считая $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \dots$, где $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ — значения избыточной плотности на соответствующих границах. Однако при этом результат получается с большой погрешностью, поскольку гравитационное действие каждой границы фактически зависит не только от ее рельефа и избыточной плотности, но и от средней глубины ее залегания. В дальнейшем мы выясняем и учитываем последнее обстоятельство.

Вернемся к случаю одной границы и допустим (ограничиваясь по-прежнему плоской задачей), что нормальное сечение ее выражается кривой вида

$$H = z_0 - A \sin kx = z_0 - A \sin \frac{2\pi x}{l}, \quad (2)$$

где x и H — соответственно горизонтальная и вертикальная текущие координаты; z_0 — средняя глубина, отсчитываемая от земной поверхности; A — амплитуда; k — частота; l — период кривой. Очевидно, что любая кривая рельефа практически может быть представлена в виде конечной суммы функций вида (2).

Если рельеф границы раздела достаточно пологий ($l^2 \gg A$), то, как известно (см., например, (2), стр. 341), ее гравитационное действие на внешнюю точку можно без большой погрешности выразить как притяжение горизонтального плоского слоя на глубине z_0 с плотностью μ

$$\mu = \sigma A \sin kx \quad (3)$$

или в виде решения первой граничной задачи теории потенциала для случая, когда на плоскости $H = z_0$ задана функция

$$U_1 = [2k\pi\mu = [2k\pi\sigma A \sin kx] \quad (4)$$

((²), стр. 131, 192). Отсюда следует (^{3,4}), что аномалия силы тяжести на земной поверхности в рассматриваемом случае может быть выражена приближенным соотношением вида

$$\Delta g(x) \cong 2k\pi\sigma A e^{-kz_0} \sin kx = 2k\pi\sigma A e^{-2\pi z_0/l} \sin \frac{2\pi x}{l} = 2k\pi\sigma e^{-2\pi z_0/l} (z_0 - H), \quad (5)$$

где H — глубина от земной поверхности до границы раздела в точке x . Отсюда находим

$$\Delta g(x_2) - \Delta g(x_1) \cong 2k\pi\sigma e^{-2\pi z_0/l} (H_1 - H_2). \quad (6)$$

Отметим, что формула (6) однотипна с (1) и переходит в (1) при $l \rightarrow \infty$.

Для нескольких границ раздела, подобно расположенных на средних глубинах z_1, z_2, \dots, z_n с избыточными плотностями соответственно $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$, получаем из (6) линейную связь изменения аномалий и изменения глубин в виде

$$\Delta g(x_2) - \Delta g(x_1) \cong 2k\pi S (H_1 - H_2), \quad (7)$$

где обозначено

$$S = \sum_{k=1}^n \sigma_k e^{-2\pi z_k/l}. \quad (8)$$

Величина S имеет размерность плотности и представляет собой «взвешенную суммарную» избыточную плотность.

Из формул (7) и (8) можно получить многие оценки и выводы, нетривиальные и значительные с точки зрения геофизики и геологии. Для примера рассмотрим вопрос о влиянии на гравитационное поле глубинного строения земной коры. Региональные гравитационные аномалии на континентах, как известно (^{5,6}), связываются с рельефом границы раздела между «базальтовым» и «гранитным» слоями земной коры с избыточной плотностью порядка $+0,2$ г/см³, залегающей на средней глубине порядка 15 км, и границы между подкоровым «перидотитовым» и «базальтовым» слоями (граница Мохоровичича) с избыточной плотностью порядка $+0,4$ г/см³, залегающей на средней глубине порядка 45 км (эта глубина меняется на континентах в пределах 30—60 км). По данным сейсмологии, обычно наблюдается соответствие в характере рельефа указанных границ, т. е. их поднятия и погружения в одних и тех же местах. Для региональных гравитационных аномалий характерна полосообразная форма в плане при значительных поперечных размерах — обычно порядка 100—200 км (такие же поперечные размеры имеют многие горные хребты, с которыми связаны аномалии, например Карпаты, Большой Кавказ, Урал, Конет-Даг, Тянь-Шань и др.). Можно, следовательно, считать, что типичные региональные аномалии, положительные и отрицательные, на профилях, идущих вкост их простирацию, можно приближенно представить как комбинацию гармоник с периодом 200—400 км.

Итак, берем $z_1 = 15$ км, $\delta_1 = 0,2$ г/см³; $z_2 = 45$ км, $\delta_2 = 0,4$ г/см³; $l = 200$ и 400 км; подставляя эти значения в формулу (8), получаем следующие значения: при $l = 200$ км $S = 0,12 + 0,10 = 0,22$; при $l = 400$ км $S = 0,16 + 0,20 = 0,36$.

В выражении S в виде суммы первое слагаемое относится к границе базальтового слоя, второе — к границе Мохоровичича. Как видим, при $l = 200—400$ км доля влияния этих границ примерно одинакова.

Средняя величина S составляет 0,29 г/см³. При подстановке этого значения в (7), оказывается, что изменению глубин до границ раздела в земной коре на 10 км должно соответствовать изменение интенсивности региональных аномалий порядка 120 мгл (1 мгл = $1 \cdot 10^{-3}$ cgs). Полученная величина достаточно хорошо подтверждается на практике (около 100 мгл на 10 км — см (⁵)), причем подобное соотношение ранее не имело теоретического объяснения.

Интересно, что при $l = 100$ км, т. е., грубо говоря, для аномалий с поперечником порядка 50 км, получается $S = 0,08 + 0,02 = 0,10$, т. е. резко превалирует гравитационное действие поверхности базальтового лоя. В океанах, где гранитный слой отсутствует и близко от поверхности расположена граница Мохоровичича, гравитационное действие этой границы должно в основном обуславливать характер региональных гравитационных аномалий.

Идея использования тригонометрических функций для представления структурного рельефа впервые была высказана, повидимому, Б. В. Нумеровым в 1930 г. (⁷). Формула (6) может быть получена также из формул приведенных О. А. Шванком (⁸), стр. 361—366).

Ленинградский горный институт
им. Г. Б. Плеханова

Поступило
2 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. А. Андреев и др., Курс гравитационной разведки, 1941. ² Н. И. Идельсон, Теория потенциала, 1936. ³ С. Tsuboi, T. Fuschida, Bull. Earthquake Res. Inst., 15, part 3 (1937). ⁴ Б. А. Андреев, Изв. АН СССР, сер. геосфиз., № 1 (1954). ⁵ Сборн. Земная кора, ИЛ, 1957. ⁶ Б. А. Андреев, ДАН, 119, № 2 (1958). ⁷ Б. В. Нумеров, ДАН, А, № 21 (1930). ⁸ О. А. Шванк, Е. Н. Люстих, Интерпретация гравитационных наблюдений, 1947.

В. Н. САХАРОВ, В. И. КОЛЕСНИКОВ-СВИНАРЕВ, В. А. НАЗАРЕНКО
и Е. И. ЗАБИДАРОВ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НА МЕСТНОСТИ ГРУНТА, ВЫБРАСЫВАЕМОГО ПРИ ПОДЗЕМНЫХ ВЗРЫВАХ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 18 IX 1958)

В работах Института химической физики АН СССР получен экспериментальный материал о дальности разлета различных участков выбрасываемого взрывом грунта.

Этот материал представляет интерес по следующим причинам:

1) Впервые, сведения о распределении грунта, выброшенного взрывом, имеют непосредственное практическое значение, в особенности при мощных взрывах, при которых перемещаются большие массы грунта.

2) На основе данных о дальности разлета можно получить представление о путях движения грунта при взрыве и использовать их для изучения возможностей управления движением выбрасываемого грунта.

3) Сведения о дальности разлета грунта могут послужить материалом для анализа механики выброса груза.

Для того чтобы экспериментально получить такие данные, нужно до взрыва разметить грунт в области ожидаемой воронки и после взрыва определить его положение на местности. При постановке таких работ обычно сталкиваются с трудностью выбора подходящего метода разметки, который позволил бы, не нарушая целостности грунта, разметить его во многих точках и обнаружить размеченный грунт после взрыва на всей большой территории разброса, возможно, даже под большим навалом.

В проведенных работах для разметки грунта был использован метод радиоактивных индикаторов. Применявшийся радиоактивный индикатор — нумерованная алюминиевая ампула размером $0,3 \text{ см}^3$, в которой заключен около 1 милликури Sb^{124} , испускающего жесткие γ -лучи. Ампулу с таким излучением можно обнаружить на слух с помощью аппарата ПД-11-Б на расстоянии до 10 м на открытой местности и на глубине до 70 см при наличии навала грунта над ампулой.

Перед взрывом 50—60 таких ампул вводились в грунт по узким скважинам в определенном порядке в одной вертикальной плоскости по всему профилю ожидаемой воронки. При взрыве ампулы разлетались вместе с участками грунта, в которые они были заложены. После взрыва ампулы находили с помощью прибора ПД-11-Б и, разобрав на них номера, определяли начальное и конечное положения размеченного грунта.

Всего было проведено до 20 взрывов с такой разметкой грунта. Мощность взрывов варьировалась от 10 кг до 10 тонн аммонита № 6. Взрывы проводились на разной глубине в лессе и глине. Некоторые данные получены для взрыва 1000 тонн аммонита № 6 на глубине 40 м. Характерные результаты наблюдений представлены на рис. 1 и 2.

Полученные во всех 20 взрывах данные позволяют сделать следующие выводы:

1. Каждый отдельный участок грунта выбрасывается по направлению центра взрыва. В среднем отклонение положения грунта на местнос

после взрыва от этого направления не превышает $\pm 10^\circ$. Исключение представляет только грунт, находившийся до взрыва над зарядом. Направления его разброса неопределенны.

2. Дальность разлета каждого участка грунта четко определяется его положением по отношению к заряду до взрыва. Дальность выброса одинаково расположенных по отношению к заряду участков грунта при одинаковых условиях взрыва варьирует в среднем в пределах $\pm 30\%$.

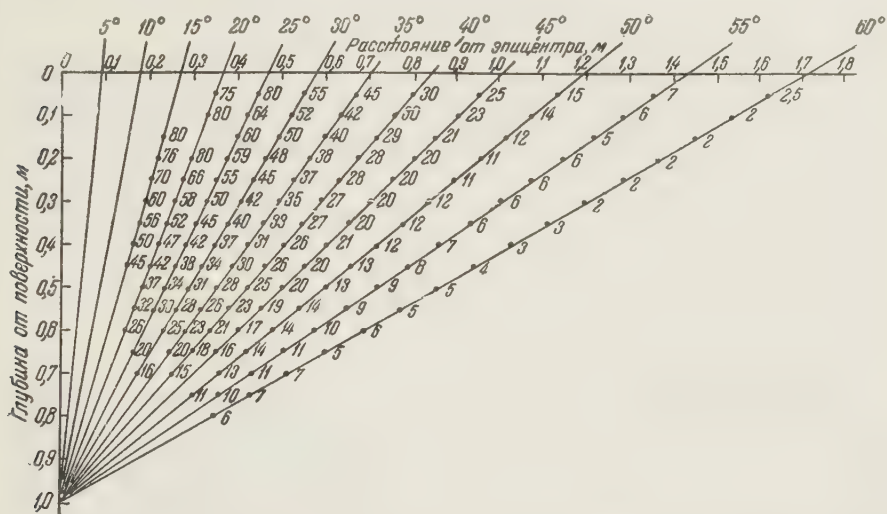


Рис. 1. Дальность выброса грунта, располагавшегося до взрыва вдоль радиусов, проведенных из центра взрыва. Цифрами указана дальность выброса грунта (в метрах). Взрыв 10 кг аммонита на глубине 1 м в лессе

3. Основные черты зависимости дальности выброса от положения грунта до взрыва можно проследить на рис. 1. В первом приближении весь грунт, расположенный вдоль радиуса, проведенного из центра взрыва, выбрасывается на одинаковое расстояние. При этом чем меньше угол φ между радиусом и осью воронки, тем дальше выбрасывается грунт. При малых углах грунт выбрасывается на расстояния, во много раз превышающие радиус воронки.

При более внимательном рассмотрении рис. 1 можно заметить и другие закономерности: а) грунт, находившийся над зарядом, выпадает ближе, чем грунт при углах $\varphi > 10-20^\circ$; б) при заданном φ дальность разлета грунта монотонно убывает по направлению к центру заряда при $\varphi < 45^\circ$, и, наоборот, возрастает при $\varphi > 45^\circ$. При $\varphi = 45^\circ$ дальность разлета примерно одинакова вдоль всего радиуса.

4. При таких закономерностях выброса получается, как видно на рис. 1 и 2, что грунт из центральной части воронки во всех случаях, даже при мощных взрывах с большим диаметром воронки, выбрасывается далеко за вал, окружающий воронку. Вал же создается грунтом, смещающимся вдоль образующей воронки. Чем ближе угол φ к углу раствора воронки φ_0 , тем ближе к краю воронки выпадает грунт, образуя вал. При этом при данном φ чем глубже залегал грунт, тем дальше он выпадает, т. е. грунт, образуя вал, как бы переворачивается. При $\varphi > \varphi_0$ грунт у поверхности вообще не выбрасывается, а просто выдавливается по направлению от центра. Этот выдавленный грунт обычно составляет до половины видимой высоты вала. Часть грунта, смещавшегося вдоль образующей воронки и не выва- тившегося на вал, осыпается обратно и засыпает часть воронки, придавая ей конусообразную форму. Это наблюдалось в специально поставленных опытах.

5. Отмеченные выше общие закономерности качественно сохранились при всех взрывах, проведенных с зарядами различной мощности и на различных глубинах. Количественно по мере увеличения мощности заряда дальность разлета возрастает. Максимальная дальность разлета возрастает слабо. Например, при подобных взрывах (взрывах с одинаковым показателем выброса $n = 2$) 10 кг и 10 тонн аммонита максимальная дальность разлета возросла в $\sim 2 \div 2,5$ раза. Дальность разлета грунта при углах $\varphi = 60 \div 40^\circ$ возросла при этом в 5—10 раз, т. е. примерно пропорционально корню кубическому из отношения весов зарядов.

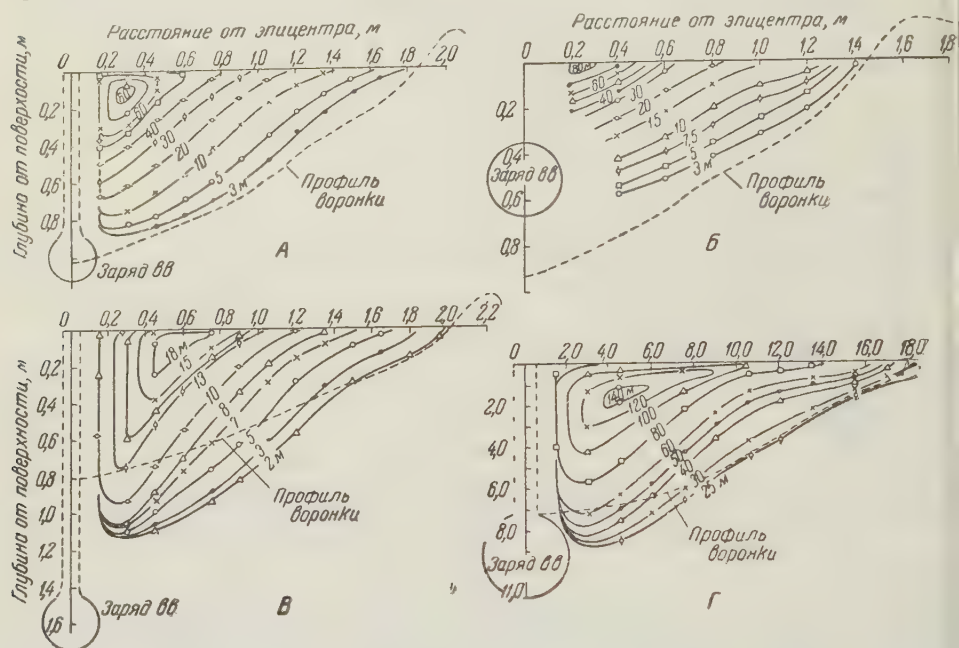


Рис. 2. Линии изоразлета грунта при взрыве. А — 10 кг аммонита на глубине 1 м в лессе; Б — 10 кг аммонита на глубине 0,5 м в лессе; В — 10 кг аммонита на глубине 1,6 м в лессе; Г — 10 т аммонита на глубине 9 м в глине

При увеличении глубины заложения заряда w при постоянной его мощности, дальность разлета убывает пропорционально w^4 . Это наблюдалось при изменении n от 2 до 1,25. При $n > 2$, т. е. при небольших заглублениях максимальная дальность разлета практически не изменяется.

6. Все сказанное выше наблюдалось при взрывах в лессе и при мощных взрывах в глине. При маломощных взрывах весом 10—100 кг в крепких глинах никаких ясных закономерностей не наблюдалось.

7. Полученные данные о дальности разлета грунта позволяют вычислить среднее количество грунта σ , выпадающее на единицу площади на заданном расстоянии r от центра взрыва. Вычисления, проведенные с помощью семейств кривых изолиний разлета типа рис. 2, позволили получить общую эмпирическую формулу для величины σ :

$$\sigma = 100 w \left(\frac{r}{\sqrt[3]{c}} \right)^{-2,2} \approx 100 w r^{-2,2} c^{0,74} \frac{\text{кг}}{\text{м}^2},$$

где w — заглубление заряда (в метрах), r — расстояние от центра взрыва (в метрах), c — вес заряда (аммонит № 6, в кг).

Справедливость формулы с точностью до коэффициента 2 проверена для $400 \text{ г} < c < 10 \text{ т}$ и $r \left(\frac{10}{c}\right)^{1/3} < 20$ (т. е. до $r = 20 \text{ м}$ при $c = 10 \text{ кг}$ и до $r = 200 \text{ м}$ при $c = 10 \text{ т}$ и $1,3 < n < 3$).

Перечисленные выводы, наглядно показывающие картину выброса грунта при подземных взрывах, и эмпирическая формула плотности навала могут быть полезны для практики взрывных работ. Авторы надеются, что полученный материал в сопоставлении с данными других работ окажется полезным для анализа механики выброса грунта при подземном взрыве.

В заключение авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР М. А. Садовскому за предложение темы, а также В. Н. Родионову за содействие в организации взрывных работ и обсуждение результатов и В. А. Рогачкову и В. А. Шабашеву за практическую помощь.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
15 IX 1958

Ш. Ш. ХАМИТОВ

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОПТИМАЛЬНЫХ ДИАГРАММ ТОКА ДВИГАТЕЛЯ ПОСТОЯННОГО ТОКА

(Представлено академиком В. С. Кулебакиным 13 IX 1958)

В ^(1,2) было показано, что при неизменном токе возбуждения оптимальная диаграмма тока якоря двигателя, работающего в повторно-кратковременном режиме, является прямолинейной. Оптимальная диаграмма тока обеспечивает наибольшее быстродействие при полном использовании обмотки якоря по нагреву. В ^(2,3) рассмотрено влияние тока статической нагрузки и теплоотдачи на характер оптимальной диаграммы тока.

В ⁽³⁾ поставлена задача и намечен путь для определения оптимальных диаграмм токов якоря и возбуждения в случае, когда ток возбуждения не предполагается неизменным. Уравнение токов, полученное в ⁽³⁾, имеет вид

$$jj' + ii' + \lambda_1 ji = 0. \quad (1)$$

Из (1) невозможно определить графики токов, при которых достигается максимальное быстродействие.

В настоящей заметке предлагается несколько иной подход к решению задачи с двумя токами, а именно, график одного из токов предполагается заданным в виде произвольной гладкой на отрезке $(0, \tau_p/2)$ функции и ищется такой график второго тока, который в паре с заданным током обеспечивает наибольшее быстродействие при полном использовании по нагреву обмоток якоря и возбуждения.

Ток статической нагрузки и насыщение магнитопровода, как и в ⁽³⁾ в задаче с двумя токами, не учитываются. Участки разгона и торможения предполагаем симметричными относительно точки $\tau_p/2$, поэтому рассматриваем только процесс разгона.

Используются следующие относительные единицы: $j = I_g / I_n$ — динамическая составляющая тока якоря (I_n — номинальный ток в амперах); $i = I_b / I_{bn}$ — ток возбуждения (I_{bn} — номинальный ток возбуждения в амперах); $\tau = t / B_n$ — время ($B_n = GD^2 n_n / 375$ Мн — электромеханическая постоянная привода в секундах); $v = n / n_n$ — скорость вращения (n_n — номинальная скорость вращения в оборотах в минуту); $\alpha = S / S_n$ — угол поворота двигателя ($S_n = B_n n_n / 60$ — угловая постоянная привода в оборотах).

Если исходить из того, что при работе двигателя в повторно-кратковременном режиме средние потери в обмотках якоря и возбуждения должны быть равны номинальным потерям, то время цикла включения выражается как

$$\tau_{ц} = 2 \int_0^{\tau_p/2} j^2 d\tau \quad (2')$$

или

$$\tau_{ц} = 2 \int_0^{\tau_p/2} i^2 d\tau, \quad (2'')$$

где τ_p — период работы (цикл включения состоит из периода работы и паузы).

Если задан, например, график тока $j(\tau)$, то задача формулируется следующим образом:

Найти функцию $i(\tau)$, минимизирующую функционал (2) при выполнении условий

$$v_{\max} = \int_0^{\tau_p/2} v' d\tau, \quad (3')$$

$$\alpha_p = 2 \int_0^{\tau_p/2} v d\tau \quad (3)$$

и уравнения динамики

$$ji = \frac{dv}{d\tau}, \quad (4)$$

где α_p — угол, подлежащий отработке, v_{\max} — скорость в точке $\tau_p/2$.

Составим вспомогательный функционал

$$\tau_{\Pi}^* = \int_0^{\tau_p/2} (i^2 + \lambda_1 v + \lambda_2 v') d\tau, \quad (2'')$$

где λ_1 и λ_2 — постоянные множители Лагранжа.

Уравнением Эйлера для (2'') будет

$$2i + \lambda_1 \frac{dv}{di} + \lambda_2 j = 0 \quad (5)$$

(в нем v представлена как функция i).

Решение (5) запишется как

$$v = -\frac{i^2}{\lambda_1} - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} ji + c. \quad (6)$$

Продифференцировав (6) по τ и воспользовавшись (4), получим уравнение токов

$$2ii' + \lambda_2 (ji' + j'i) + \lambda_1 ji = 0. \quad (7)$$

Проинтегрируем (7):

$$2 \int \frac{i'}{j} d\tau + \lambda_2 \ln \mu + \lambda_1 \tau = c, \quad (8)$$

где $\mu = ji$ — момент двигателя.

Из (8) следует, что при $\lambda_2 \neq 0$ график момента не может пересечь ось на конечном отрезке. Поэтому в случаях, когда график момента должен быть гладким на отрезке $(0, \tau_p)$, $\lambda_2 = 0$, и в этом случае в силу симметрии участков разгона и торможения $\mu(\tau_p/2) = 0$.

При $\lambda_2 = 0$ из (7) для искомого тока получим

$$i' = -\frac{\lambda_1}{2} j. \quad (9)$$

Аналогично, если задан график $i(\tau)$, оптимальный график $j(\tau)$ найдем из

$$j' = -\frac{\lambda_1}{2} i. \quad (10)$$

Таким образом, в случае, когда график одного из токов задан, оптимальный закон изменения второго тока находится интегрированием графика заданного тока. При $i = \text{const}$ оптимальный график $j(\tau)$, как это следует из (10), будет прямолинейным.

Токи, удовлетворяющие одновременно уравнениям (9), (10), будут связаны соотношением

$$j^2 = i^2 + c. \quad (11)$$

Уравнение (11) не дает ответа о характере оптимальных графиков $j(\tau)$ и $i(\tau)$; оно указывает только, что токи должны изменяться по одному закону, если $i_0^2 = j_0^2$. Примеры расчета показывают, что по мере увеличения всплесков токов в моменты времени 0 и τ_p увеличивается и быстроедействие при равном нагреве.

Помножив (9) на i и (10) на j и сложив их, получим уравнение (1). Таким образом, уравнение (1), полученное в (3), удовлетворяется, в частности когда токи j и i связаны соотношением (11).

Институт автоматики и телемеханики
Академии наук СССР

Поступило
13 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ К. И. Кожеников, Электричество, № 6 (1956). ² Е. Н. Розенман, Автомат. и телемех., 18, № 6 (1957). ³ Ш. Ш. Хамитов, Электричество, № 5 (1958).

А. И. АНДРИЕВСКИЙ, И. Д. НАБИТОВИЧ и П. И. КРИПЯКЕВИЧ

О СТРУКТУРЕ СЕЛЕНА В ТОНКИХ СЛОЯХ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 9 IX 1958)

На основании рентгенографических и электронографических исследований слоев селена, осажденных в вакууме на различных подложках, установлено, что их структура зависит от условий возгонки и дальнейшей термической обработки (¹⁻⁵). По данным этих работ образование кристаллической фазы наблюдается при температурах 70—100° в виде гексагонального селена, хотя, как известно (⁶), при более низких температурах селен кристаллизуется и в моноклинной модификации.

При проведении подобных исследований нами было замечено, что зарисовать тонкие слои селена (до 800—1000 Å) нагреванием в термостате при температурах ниже 70° на различных подложках, в частности на апонлаковых или целлулоидных, не удается из-за сильного взаимодействия (нехимического) молекул селена с подложкой. Образование же гексагонального селена при температурах 70—100° сопровождается выделением большого количества тепла, что приводит к значительным разрушениям слоя.

Мы изготовляли образцы для исследования возгонкой в вакууме ($\sim 10^{-4}$ мм) химически чистого стеклообразного или красного аморфного селена: 1) на апонлаковые пленки, натянутые на проволоочные петли, с последующим завариванием подложки в ацетоне и вылавливанием пленки селена на медную сетку-объектодержатель (толщиной 0,01 мм с 60 отверстиями на 1 мм²) 2) на цапонлаковые пленки, натянутые на медную сетку-объектодержатель, последующим плотным закрыванием сверху пленки селена второй цапонлаковой пленкой. В обоих случаях подложка во время возгонки находилась при обычной комнатной температуре, а испарение стекловидного или аморфного красного селена при этих условиях приводило к образованию аморфного красного селена.

Как оказалось в дальнейшем, толщина пленок селена в 600—800 Å является наиболее подходящей для получения нормальной дифракционной картины при исследовании на прохождение. При термической обработке первых образцов (без подложек) в термостате были получены следующие результаты.

После выдерживания при температуре 25° около 5 час. электронограмма от таких образцов состоит из четырех ореолов (²), которые вообще отсутствуют (⁷) при электронографическом просмотре образцов непосредственно после их приготовления. Постепенное нагревание до температуры 30° приводит к некоторому угловому расширению всех ореолов и появлению на их слабых линиях. При температуре 35—40° наблюдается уже электронограмма поликристалла, свойственная α -моноклинной модификации селена (рис. 1а). Повышение температуры до 55—60° приводит к перекристаллизации, в результате чего при температуре около 65° наблюдается β -моноклинный селен. В зависимости от скорости нагревания получают поликристаллические (рис. 1б), текстурные (рис. 1в) или другие типы электронограмм (рис. 1д, е), подробное объяснение которых дано в монографиях Г. Пинскера (⁸) и Б. К. Вайнштейна (⁹).

При дальнейшем повышении температуры до 150—160° проходит постепенная перекристаллизация (рис. 1г) и, после некоторого выдерживания таких образцов при температуре 160°, образуется новая, ранее не наблюдавшаяся, модификация селена (рис. 1ж, з, и).

Необходимо указать, что для успешного проведения подобной термической обработки пленок селена без подложек до температур 160—170° необходимо: а) чтобы первоначально при дифракционном просмотре не с тремя, которая свидетельствует об отсутствии моноклинной модификации в образцах, и б) хорошо закристаллизовать всю пленку в α -моноклинную модификацию нагреванием при температуре около 40°. В других случаях пленки термически неустойчивы.

Проведенный анализ электронограмм показал, что новая структура селена принадлежит к кубической сингонии с гранецентрированной кубической решеткой; эту структуру назовем β -кубической. Расчетом поликристаллической электронограммы (рис. 1ж) с помощью прецизионного метода З. Г. Пинскера и Б. К. Вайнштейна (¹⁰) было найдено значение постоянной решетки, равное $5,755 \pm 0,007 \text{ \AA}$ (см. табл. 1).

Таблица 1

Поликристаллические электронограммы селена

№№ линий	α -кубический, $a = (2,970 \pm 0,004) \text{ \AA}$, $L\lambda_{\text{испр}} = 21,86 \pm 0,01$ (по MgO)				β -кубический, $a = (5,755 \pm 0,007) \text{ \AA}$, $L\lambda_{\text{испр}} = 21,85 \pm 0,01$ (по NaCl)			
	d	I	hkl	a	d	I	hkl	a
1	2,97	о. о. с.	100	2,970	3,32	о. с.	111	5,750
2	2,103	о. о. с.	110	2,973	2,87	сл.	200	5,760
3	1,714	ср. с.	111	2,968	2,036	о. о. с.	220	5,757
4	1,486	ср.	200	2,972	1,736	с.	311	5,758
5	1,329	о. с.	210	2,971	1,663	ср.	222	5,760
6	1,214	с.	211	2,973	1,438	ср. с.	400	5,752
7	1,051	о. сл.	220	2,972	1,321	ср.	331	5,758
8	0,989	ср. сл.	300 221	2,967	1,175	с.	422	5,756
9	0,939	ср.	310	2,969	1,108	ср.	333	5,757
10	0,894	сл.	311	2,965	1,017	о. сл.	440	5,753
11	0,857	о. о. сл.	222	2,968	0,972	ср. сл.	531	5,750
12	0,825	о. сл.	320	2,974	0,910	ср. сл.	620	5,755
13	0,794	сл.	321	2,971	0,877	о. сл.	533	5,750
14	—	—	—	—	0,830	о. о. сл.	444	5,750
15	—	—	—	—	0,806	сл.	711	5,755
16	—	—	—	—	0,770	о. сл.	642	5,761
Ср.	—	—	—	2,970	—	—	—	5,755

Термическая обработка слоев селена, заключенных между цапонлаковыми пленками, проводилась непосредственно в электронном микроскопе при давлении 10^{-5} мм. Этим исключалась возможность образования окислов селена, а двухстороннее закрытие пленки селена цапонлаковыми пленками предохраняло ее от испарения во время нагревания и от взаимодействия с материалом сетки-объектодержателя.

По техническим условиям электронного микроскопа ЭМ-3 можно подавать пучок шириной около $0,02 \text{ мм}^2$, т. е. облучать одновременно только одну из двухсот клеточек сетки объектодержателя пучком самых различных энергий и нагревать такой участок пленки до различных температур в условиях высокого вакуума (10^{-5} мм). Это давало также возможность наблюдать и фотографировать все проходящие процессы при кристаллизации и проводить их с различной скоростью на различных участках одного того же образца. В результате такой локальной термической обработки слоя селена, кроме приведенных выше результатов, были получены только различные электронограммы гексагонального селена (рис. 1м, н, о, п), но удалось обнаружить еще одну, ранее не наблюдавшуюся модификацию селена. На рис. 1к приведена поликристаллическая электр

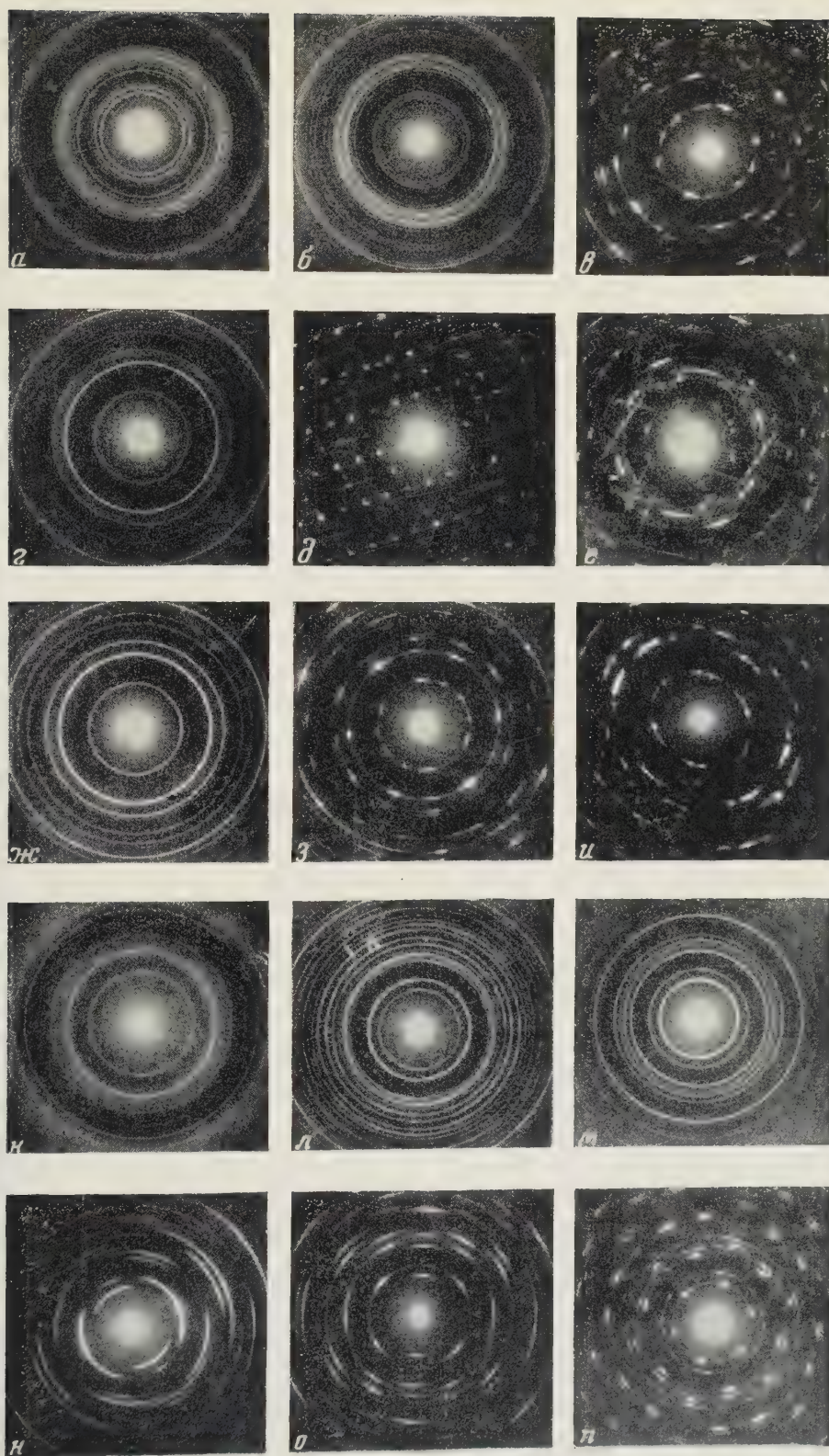


Рис. 1. Электронограммы селена

нограмма этой модификации; расшифровка электронограммы показывает, что она получена от кристаллов кубической сингонии с примитивной решеткой. Новую модификацию мы будем называть α -кубической. В табл. 1 приведены результаты прецизионных измерений по этой электронограмме, на основании которых получено значение постоянной решетки, равное $2,970 \pm \pm 0,004 \text{ \AA}$.

Наблюдаемые интенсивности хорошо согласуются с рассчитанными для структуры с одним атомом в элементарной ячейке (простой кубической упаковки) по формуле

$$I = f_{\text{эл}} d^2 p,$$

где $f_{\text{эл}}$ — атомный фактор ⁽⁹⁾, d — межплоскостное расстояние, p — фактор повторяемости (рис. 2).

Упомянутая структура, как и другие кристаллические модификации селена, устойчива при комнатных условиях.

Найденные кубические модификации α и β мы считаем возможным приписать селену (а не его соединениям), основываясь на том, что исследованию подвергался химически чистый селен, а термическая обработка велась в глубоком вакууме, что исключало возможность образования окислов.

Обе модификации имеют структуры, необычные для селена. Тем не менее, структура α -модификации вполне вероятна, так как, во-первых, структуру того же типа (но с большей константой решетки) имеет аналог селена — полоний (α -модификация, $a = 3,345 \text{ \AA}$ ⁽¹¹⁾) и, во-вторых, объем, занимаемый атомом селена в найденной структуре ($26,3 \text{ \AA}^3$), почти равен объему в других модификациях ($27,1 \text{ \AA}^3$).

Значительное увеличение атомного радиуса селена в кубической α -модификации ($1,485 \text{ \AA}$) по сравнению с ковалентным радиусом ($1,16 \text{ \AA}$) можно объяснить изменением характера координации. В простой кубической упаковке координационное число равно 6; невозможно, чтобы атом селена образовал 6 ковалентных связей длиной $2,32 \text{ \AA}$, свойственных структурам с координационным числом 2 (гексагональная и моноклинные модификации). Связи в структуре α -кубического селена должны быть длинные.

Следует отметить, что отвечающая кубической β -модификации константа решетки ($a = 5,755 \text{ \AA}$) довольно близка к константе Cu_2Se ($a = 5,840 \text{ \AA}$ ⁽¹¹⁾). Это могло бы указывать на то, что упомянутая модификация представляет собой продукт взаимодействия селена с материалом сетки-объектодержателя во время нагревания до 160° . Однако такое взаимодействие кажется мало вероятным, так как сетка надежно изолировалась от слоя селена цапонлаковыми пленками, имеющими хорошую устойчивость еще при температурах $220 - 230^\circ$.

Львовский политехнический институт

Поступило
25 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. Н. Наследов, В. А. Дорин, М. М. Дикина, ЖТФ, 25, № 1, 29 (1955). ² С. А. Семилетов, Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, 11, 115 (1955). Тихая, РЖФиз., № 12, 34625 (1956). ⁴ Н. Stegmann, Naturwissensch., 44, № 5 (1957). ⁵ П. И. Книгин, Докл. АН УзССР, 8, 39 (1956). ⁶ Д. М. Юхтатов, Производство селена и теллура, М., 1955. ⁷ А. М. Решетников, ДАН, 19, № 1, 75 (1958). ⁸ З. Г. Пинскер, Дифракция электронов, Изд. АН СССР, 1949. ⁹ Б. К. Вайнштейн, Структурная электронография, Изд. АН СССР, 1956. ¹⁰ З. Г. Пинскер, Б. К. Вайнштейн, Тр. Инст. кристаллографии АН СССР, 291 (1954). ¹¹ Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, М., 1954.

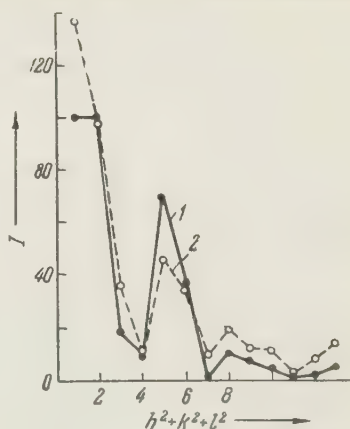


Рис. 2. Сравнение наблюдаемых интенсивностей (1) с рассчитанными (2) для кубической α -модификации селена

И. М. РУМАНОВА и Т. И. СКИПЕТРОВА

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЛАВСОНИТА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 24 VII 1958)

Определение структуры лавсонита $\text{CaAl}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ явилось частью программы по исследованиям структур силикатов, которые ведутся в рентгеновской лаборатории Института кристаллографии Академии наук СССР.

В первом рентгенографическом исследовании лавсонита (Госснер и Муссгнуг ⁽¹⁾) были определены параметры ромбической ячейки ($a = 8,85 \text{ \AA}$, $b = 5,87 \text{ \AA}$, $c = 13,22 \text{ \AA}$) и пространственная группа ($D_{2h}^{17} = Ccm$) кристалла. В 1947 г. Викман ⁽²⁾ дал более подробный анализ; его параметры ($a = 8,88 \text{ \AA}$, $b = 5,75 \text{ \AA}$, $c = 13,30 \text{ \AA}$) согласовались с прежними, однако лавсонит был им отнесен к группе $D_2^5 = C22_1$ без центра симметрии, хотя предложенная в ⁽²⁾ модель структуры была явно центросимметричной. Обращившись к фактическому материалу в ⁽²⁾, в частности к списку интенсивностей, легко увидеть, что при нечетном l не только $F_{00l} = 0$, но и $F_{02l} = 0$, т. е. весьма вероятно плоскость скольжения c , параллельная (100).

Расшифровка структуры в ⁽²⁾ проводилась методом проб и ошибок по разверткам слоевых линий (0, 1, 2) вращения вокруг b , снятых на $\text{CuK}\alpha$ излучении; интенсивности оценивались визуально по 5-балльной шкале. В структуре цепочки из Al-октаэдров связаны между собой диортосиликатными группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Катионы Ca находятся в пустотах, создавая вокруг себя координационный полиэдр — пятивершинник (правильную пирамиду с прямоугольным основанием), что всегда представляется маловероятным. Указанные обстоятельства и весьма приближенная оценка интенсивностей делали желательным повторное определение структуры лавсонита.

В нашем распоряжении были снятые на $\text{MoK}\alpha$ -излучении рентгенограммы вращения вокруг a , b и c , а также развертки слоевых линий вращения вокруг b (0, 1, 2) и a (0); интенсивности рефлексов на них оценивались визуально методом марок почернения. Найденные параметры ячейки хорошо согласуются с предыдущими результатами ^(1,2): $a = 8,83 \text{ \AA}$, $b = 5,80 \text{ \AA}$, $c = 13,20 \text{ \AA}$. Наблюдаемые погасания ($F_{hkl} = 0$ при $h + k = 2n + 1$, $F_{0kl} = 0$ при $l = 2n + 1$) определяют рентгеновскую группу как Cc — —; поэтому возможны три ромбические пространственные группы: $Ccm2$, $Cc2m$ и Ccm . Для решения вопроса о центре симметрии в кристалле мы использовали метод статистики интенсивностей ⁽³⁾ в применении к рефлексам $h1l$. Усреднение структурных амплитуд и их квадратов было выполнено по всем рефлексам вплоть до $\sin \vartheta / \lambda \leq 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ (из них 114 ненулевых F_{h1l} и 31 нулевых). Приписав этим последним интенсивность 0, мы получили $\bar{F}_{h1l}^2 / \bar{F}_{h1l}^2 = 0,575$; если же вместо нулевых значений E_{h1l} брать половину минимальной наблюдаемой величины F_{min} как функции $\sin \vartheta / \lambda$, то $\bar{F}_{h1l}^2 / \bar{F}_{h1l}^2 = 0,63$, что соответствует центросимметричному распределению электронной плотности в кристалле. Опыты по обнаружению пьезоэффекта дали отрицательный результат, т. е. также были в пользу центра симметрии, и поэтому пр

пространственной группой лавсонита мы считаем $D_{2h}^{17} = Csm$, которая, как указывалось, была предложена еще Госснером и Мусснугом.

На рентгенограммах вращения вокруг всех трех осей a , b и c интенсивности нечетных слоевых линий оказались заметно слабее четных. В рамках пространственной группы Csm это естественно объяснить тем, что какие-то катионы лежат в 8 центрах симметрии на осях 2_1 в восьмикратных положениях (d), дающих вклады лишь в структурные факторы рефлексов с $k, l = 2n$ ($h = 2n$). Соответственными катионами могут быть лишь Al, которых 8 в ячейке (для всегда окруженных тетраэдром из 4 O атомов Si нахождение в центре симметрии невозможно, а катионов Ca в ячейке 4). 4 Ca, видимо, занимают четырехкратные положения (c) на пересечении двух зеркальных плоскостей симметрии, ибо интенсивности рефлексов на слоевых линиях $l = 2n + 1$ не слабее, чем на $h = 2n + 1$ и $k = 2n + 1$, тогда как для других 4-кратных положений ((a) и (b)) в двух четверках центров симметрии на двойных осях 2) $F_{hkl} = 0$ при $l = 2n + 1$.

При фиксированных Al в центрах симметрии, а тем более при сдвигании их в проекции xz , координаты катионов Ca и Si было нетрудно найти из проекций Патерсона $P(u, w)$ и $C_2(u, w) = \int_0^b P(u, v, w) \cos 4\pi v dv =$

$= \frac{1}{S_{uw}} \sum_{h,l=-\infty}^{\infty} F_{h2l}^2 \cos 2\pi(hu - lw)$, в которых наибольшим весом характеризуются межатомные вектора $(2Al - Ca)$, $(2Al - Si)$ и $(Ca - Si)$. Найденные из $P(u, w)$ и $C_2(u, w)$ положения Ca в (c) и Si в (f) в первом приближении соответствовали результатам в ⁽²⁾.

Дальнейшая расшифровка структуры проводилась статистическим методом Захариасена ⁽⁴⁾. По приблизительно фиксированным координатам Al, Ca и Si были вычислены знаки 172 ненулевых амплитуд F_{hol} . 60 из них с наибольшими единичными амплитудами $|U_{hol}|$, для которых можно было считать, что вычисленный по катионам знак F_{hol} не изменится и при учете атомов O, составили опорную группу рефлексов ^(5,6). Знаки остальных находились из соотношения $S_H = S(S_{K_l} \cdot S_{H+K_l})$. Удовлетворительная статистика получилась для 136 S_{hol} при неопределившихся 36 S_{hol} . Имея 136 F_{hol} со знаками, мы построили проекцию электронной плотности $\sigma(x, z)$, на которой выявились все атомы O и уточнились положения Ca и Si. Затем по полученным координатам всех атомов еще раз вычислялись знаки 172 ненулевых F_{hol} для построения на электронной вычислительной машине «Стрела» уточненного синтеза $\sigma(x, z)$, который в изогипсах представлен на рис. 1. На нем практически отсутствуют паразитные пики. Атом O_{III} и группа OH, если судить по высоте и форме максимума, располагаются не точно друг над другом, а слегка расходятся в проекции xz . За исключением Al и O_{II} все другие атомы в этой проекции не сдвигаются и, следовательно, занимают частные положения в зеркальных плоскостях $y = 0$ ($y = 1/2$), что подтверждается синтезом $C_2(u, w)$.

Из уточненной проекции $\sigma(x, z)$ были взяты координаты базисных атомов структуры лавсонита, собранные в табл. 1 (y -координата для O_{II}, который вместе с O_{III} образует вертикальное ребро Si-тетраэдра, была принята из кристаллохимических соображений). Сравнивая полученные координаты с данными ⁽²⁾, приведенными к пространственной группе $D_{2h}^{17} = Csm$, легко видеть их сходство, но также и значительную неточность последних. Наиболее отлично положение частиц воды: смещение вдоль оси a превышает 0,6 Å. Для остальных атомов расхождения достигают 0,21 Å (O_I), 0,15 Å (O_{II}), 0,13 Å (Ca) и т. д. Вычисленный по 172 ненулевым F_{hol} коэффициент расходимости $R_{hol} = 16,7\%$ (коэффициент расходимости, вычисленный по координатам ⁽²⁾ $R_{hol}^w = 33,4\%$).

На рис. 2 изображена проекция структуры лавсонита на пл. xz в координационных полиэдрах. Основной архитектурный мотив—это бесконечные колонки из Al-октаэдров, тянущиеся вдоль двойных винтовых осей параллельно b . Каждый Al занимает центр кислородного октаэдра. Этих октаэдров два по высоте ячейки, и они связаны общим горизонтальным ребром ($O_{III}-OH$), расположенным в зеркальной плоскости. В каждой ячейке — 4 ко-

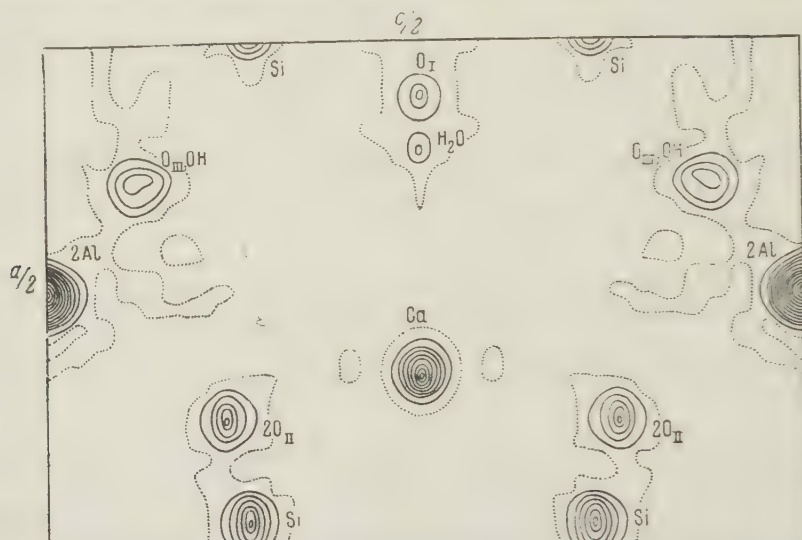


Рис. 1. Проекция электронной плотности на пл. xz . Пунктирная линия соответствует значению $F_{000}/S_{xz} = 5,39 \text{ e}/\text{\AA}^2$

лонки из Al-октаэдров, которые связаны друг с другом диортосиликатными группами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Расстояния Si—O находятся в узких пределах 1,65—1,69 Å (против 1,57—1,71 Å в $(^2)$); ребра O—O Si-тетраэдра в пре-

Таблица 1

Координаты базисных атомов структуры лавсонита

Атомы и число их в ячейке	Положение и точечная симметрия	x/a	y/b	z/c	Атомы и число их в ячейке	Положение и точечная симметрия	x/a	y/b	z/c
4 Ca	(c) mm	0,338	0	0,25	16 O_{II}	(h) 1	0,379	0,263	0,118
8 Al	(d) $\bar{1}$	0,25	0,25	0	8 O_{III}	(f) m	0,138	0	0,060
8 Si	(f) m	-0,020	0	0,134	8 OH	(f) m	0,640	0	0,058
4 O_I	(c) mm	0,051	0	0,25	4 H_2O	(c) mm	0,609	0	0,25

делах 2,60—2,78 Å (2,60—2,94 Å в $(^2)$). расстояния Al—O в пределах 1,92—1,95 Å (1,92—1,98 Å в $(^2)$). Валентный угол Si—O—Si диортогруппы составляет $135^\circ 24'$ (по $(^2)$ $148^\circ 52'$).

Пустоты между Al-октаэдрами и диортогруппами заняты крупными катионами Ca, вокруг которых создаются несколько искаженные $O(H_2O)$ -октаэдры, связывающие между собой соседние Al-колонки. Шесть расстояний Ca—O(H_2O) хорошо согласуются с суммой ионных радиусов (2,4 Å) и находятся в весьма узких пределах для «рыхлого» катиона Ca (2,36—2,53 Å). Следующие по величине два расстояния Ca— O_{III} = 3,06 Å намного превышают предыдущие, и потому O_{III} не подлежит включению в Ca-полиэдр. В $(^2)$ для Ca указана пятерная координация, поскольку 5 рас-

стояний $\text{Ca}-\text{O}$ не выходят за пределы 2,4 — 2,62 Å, а еще два расстояния $\text{Ca}-\text{O}$ больше 3 Å (3,04 Å) и точно так же $\text{Ca}-\text{H}_2\text{O} = 3,07$ Å.

Структура хорошо объясняет спайность в лавсоните: совершенную вдоль (001) и менее совершенную вдоль (100). Плоскость разрыва (001) проходит

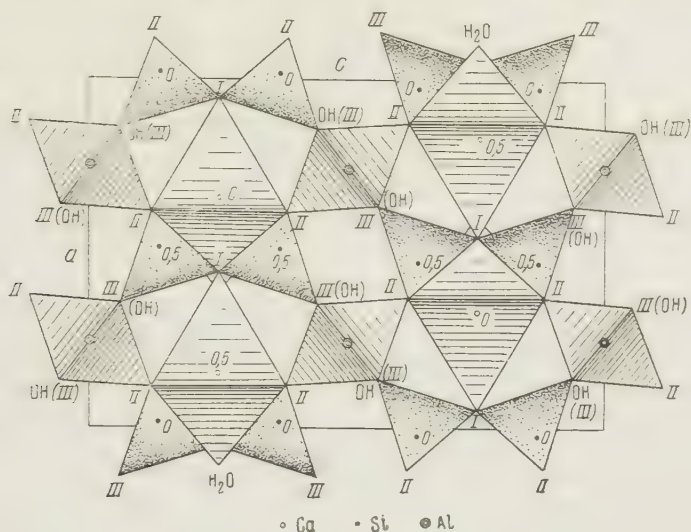


Рис. 2. Проекция структуры лавсонита на пл. xz в координационных полиэдрах

через Al-колонки; при разрыве же вдоль (100), кроме связей в Al-колонках, нарушаются и связи в Ca-октаэдрах, чем и объясняется несколько худшая спайность по (100) сравнительно с (001).

Положительный оптический знак лавсонита согласуется с вытянутыми параллельно b колонками из Al-октаэдров.

Приносим глубокую благодарность акад. Н. В. Белову за ценные замечания, сделанные при обсуждении работы, а также Р. Г. Матвеевой, предоставившей в наше распоряжение развертки слоевых линий вращения вокруг b .

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
21 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Gossner, F. Mussgnug, Zbl. Mineral., Geol. u. Paläontol., Abt. A, 419 (1931).
- ² F. E. Wickman, Ark. kemi, mineral. och. geol., 25, A, № 2, 1 (1952).
- ³ A. J. C. Wilson, Acta Crystallogr., 2, № 5, 318 (1949).
- ⁴ W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr., 5, № 1, 68 (1952).
- ⁵ И. М. Руманова, ДАН, 98, № 3, 399 (1954).
- ⁶ Е. Г. Фесенко, И. М. Руманова, Н. В. Белов, Кристаллография. 1. в. 2, 173 (1956).

Член-корреспондент АН СССР И. П. АЛИМАРИН, Ю. А. ЗОЛЮТОВ и
Е. С. ПАЛЬШИН

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЯТИВАЛЕНТНОГО НЕПТУНИЯ

До настоящего времени отсутствовали надежные сведения об экстракции пятивалентного нептуния. Кой (^{1,2}), изучая извлечение индикаторных количеств Np (V) метилизобутилкетонем и другими растворителями из азотнокислых растворов, пришел к выводу о значительной экстракции нептуния при концентрациях азотной кислоты выше 5—6 М. Однако в этих условиях пятивалентный нептуний сильно диспропорционирует, продукты же реакции диспропорционирования — Np (IV) и Np (VI) — хорошо извлекаются кислородосодержащими растворителями. В связи с этим результаты автора нуждаются в проверке на макроколичествах Np²³⁷. Отсутствуют также данные об экстракции и других пятивалентных актинидов, образующих ионы типа MeO₂⁺, т. е. урана, плутония и америция.

В настоящей работе показано, что пятивалентный нептуний экстрагируется растворами 1-нитрозо-2-нафтола в *n*-бутиловом и изоамиловом спиртах при pH 9—10.

Исследование проводилось на индикаторных количествах Np²³⁹ с проверкой на весовых количествах Np²³⁷. Изотоп Np²³⁹ выделялся из облученного нейтронами урана методом, основанным на использовании отдачи ядер продуктов деления (³), и идентифицировался по периоду полураспада. Активность измерялась на обычном торцовом счетчике, с точностью $\pm 5\%$.

Исходные растворы нептуния (V), полученные путем восстановления нептуния (VI) гидразином на холоду, доводились до определенного pH при помощи аммиака и азотной кислоты; буферные растворы не использовались, чтобы исключить возможное комплексообразование нептуноил-иона с компонентами буферных смесей. Измерение pH производилось потенциометрически. Экстракция осуществлялась в градуированных пробирках с притертой пробкой; нептуний извлекался из объема 2 мл равным объемом 1% раствора 1-нитрозо-2-нафтола в соответствующем растворителе. Встряхивание производилось в течение 4 мин. При выборе экспериментальных условий учитывались полученные ранее (⁴) данные об экстракции 1-нитрозо-2-нафтолата уранила.

Использовались растворы реактива в растворителях, принадлежащих к различным классам органических соединений: бензоле, хлороформе, изоамиловом спирте, *n*-бутиловом спирте, диэтиловом эфире, амилацетате и метилэтилкетоне.

Полученные результаты представлены на рис. 1.

Как следует из этих данных, до pH 6 соединение нептуния не экстрагируется, при дальнейшем же увеличении pH наблюдается переход значительной части нептуния в органическую фазу. Экстракция особенно велика при pH 8—10. Процент извлечения сильно зависит от природы растворителя: *n*-бутиловый спирт извлекает нептуний более чем на 90—95% за одну экстракцию, изоамиловый спирт — на 80—85%, метилэтилкетон, хлороформ и амилацетат экстрагируют значительно хуже; при применении бензола

и диэтилового эфира извлечения почти не происходит. Наибольший интервал рН экстракции характерен, как легко видеть, для *n*-бутилового спирта.

При рН выше 9—10 в случае большинства растворителей происходит выпадение осадка 1-нитрозо-2-нафтола. В *n*-бутиловом спирте реактив не выпадает до рН 11,4.

Уменьшение концентрации реактива в *n*-бутиловом и изоамиловом спиртах до 0,25% расширяет интервал рН экстракции и улучшает расслаивание фаз.

Экстракции нептуния мешают значительные количества фторидов, карбонатов, фосфатов, ацетатов, цитратов; сильно подавляет извлечение этил-

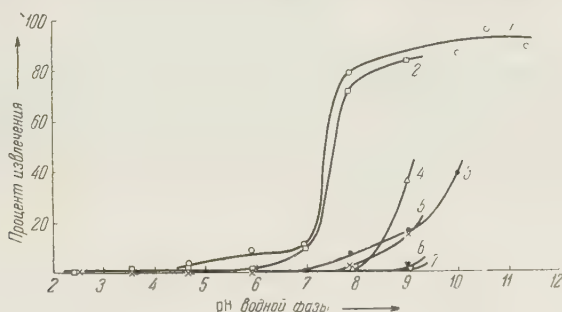


Рис. 1. Экстракция пятивалентного нептуния растворами 1-нитрозо-2-нафтола в различных растворителях: 1 — *n*-бутиловый спирт, 2 — изоамиловый спирт, 3 — хлороформ, 4 — метилэтилкетон, 5 — амилацетат, 6 — бензол, 7 — диэтиловый эфир

диаминтетрауксусная кислота; небольшие количества карбонатов и фторидов почти не оказывают влияния. Извлечению не мешают нитраты, хлориды и сульфаты.

Обсуждая эти данные, следует, прежде всего, подчеркнуть, что извлечение нептуния свидетельствует о взаимодействии иона NpO_2^+ с 1-нитрозо-2-нафтолом. Этот факт сам по себе является интересным. В литературе не известны реакции пятивалентного нептуния с органическими реагентами, если не считать заметного комплексобразования со щавелевой⁽⁵⁾ и некоторыми другими⁽⁶⁾ органическими кислотами; отсутствуют аналитические реакции на пятивалентный нептуний. Как известно, свойства кислородсодержащих ионов пятивалентных актиноидов вообще изучены недостаточно.

Факт взаимодействия иона NpO_2^+ с 1-нитрозо-2-нафтолом, содержащим OH^- -группу, находится в соответствии с наблюдавшимся ранее⁽⁶⁾ изменением спектров поглощения растворов пятивалентного нептуния, содержащих некоторые карбоновые кислоты и фенолы, которое было расценено как доказательство комплексобразования (спектр поглощения изменялся при рН около 6). Сопоставление этих данных открывает пути к отысканию аналитических реакций для определения нептуния в его наиболее устойчивом валентном состоянии. Очевидно, что преимущественное взаимодействие нептуноил-иона с органическими реагентами, содержащими OH^- -группу, происходит при весьма высоких значениях рН, которые соответствуют рН начала гидролиза пятивалентного нептуния. Эти значения лежат, по-видимому, в интервале рН 6—10. Такое заключение отвечает рассмотрению нептуноил-иона как крупного однозарядного иона с невысоким поляризующим действием.

Полученные данные могут быть использованы для отделения нептуния от плутония и урана. Извлечение 1-нитрозо-2-нафтолата уранила⁽⁴⁾ происходит при рН выше 3,5—4,0; нептуний (V) в этих условиях остается в водной фазе. Извлечение плутония в четырехвалентном состоянии, как

это было установлено нами совместно с Д. Нишановым, имеет место уже при pH 1,0—1,5. Возможность получения в одном растворе шестивалентного урана, пентавалентного нептуния и четырехвалентного плутония (это достигается, например, действием нитрита натрия) открывает возможности для разделения этих элементов. Исследования в этом направлении продолжаются.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
16 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

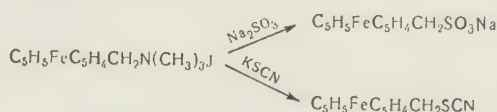
¹ К о й, Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, состоявшейся в Женеве в 1955 г., 7, М., 1958, стр. 382. ² J. K o o i, Tracer Experiments on the Solvent Extraction of Neptunium and Plutonium, Amsterdam, 1956. ³ Ю. А. З о л о т о в, И. П. А л и м а р и н, Атомная энергия, 6, № 1 (1959). ⁴ И. П. А л и м а р и н, Ю. А. З о л о т о в, Журн. анал. хим., 12, 176 (1957). ⁵ D. M. G i l l e p, J. J. K a t z, J. Am. Chem. Soc., 75, 3772 (1953). ⁶ Ю. А. З о л о т о в, Ю. П. Н о в и к о в, Журн. неорг. хим., 4 (1959).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Л. С. ШИЛОВЦЕВА и Ю. А. УСТЫНЮК
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕРРОЦЕНА С ПОМОЩЬЮ ЙОДМЕТИЛАТА
N, N-ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕРРОЦЕНА

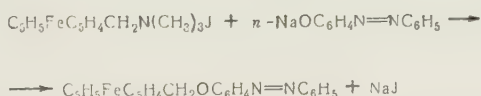
Полученный впервые Хаузером и Линдсеем (1) йодметилат N,N-диметиламинометилферроцена оказался, подобно йодистому триметилбензиламинию, удобным реагентом для введения ферроценилметильной группы (2-8).

Ранее (5) мы использовали йодметилат N,N-диметиламинометилферроцена для синтеза метилферроцена. В настоящей работе мы осуществили некоторые реакции замены диметиламиногруппы и провели аминометилирование метилферроцена и аминоэтилирование ферроцена.

Так, при взаимодействии йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена с сульфитом натрия нами получена натриевая соль ферроценилметансульфокислоты, а при действии роданистого калия приготовлен ферроценил-



метилроданид. Фенолят и β-нафтолят натрия образуют фениловый и β-нафтиловый эфиры ферроценилкарбинола. Ферроценилметилированием *n*-оксидиазобензола получено азосоединение, содержащее ферроценильную груп-

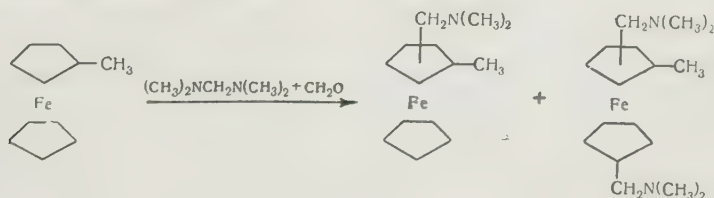


пу. Синтезировать азосоединение с ферроценильной группой до сих пор не удавалось, так как при действии диазосоединений ферроцен арилируется, азотистая кислота дает с ферроценом и его производными нерастворимые в органических растворителях, в кислотах и щелочах коричневого цвета соединения неизвестного строения. Так, например, нам не удалось продизазотировать *n*-ферроцениланилин.

При аминометилировании метилферроцена (5) смесью N,N,N',N'-тетраметилдиаминометана и параформа мы получили гомоаннулярный (N,N-диметиламинометил) метилферроцен с выходом 60% (наличие незамещенного кольца доказано на основании инфракрасного спектра).

Таким образом, аминометилирование метилферроцена происходит в незамещенное циклопентадиенильное кольцо с выходом несколько большим, чем для ферроцена, который в тех же условиях аминометилируется с выходом 51% (2).

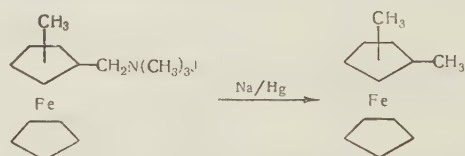
Добавление в реакционную смесь фосфорной кислоты приводит, как и в случае ферроцена (8), к повышению выхода (N,N-диметиламинометил) метилферроцена до 80%; кроме того, с выходом 10% получается диаминометилированный метилферроцен.



Увеличение времени нагревания повышает выход ди(N,N-диметиламино-метил)метилферроцена до 32%, а моноаминометилированный метилферроцен при этом получается с выходом 42%.

Ни в одном случае при аминометилировании ферроцена нам не удалось выделить продуктов диаминометилирования. Специальными опытами было показано также, что реакция аминометилирования N,N-диметиламинометилферроцена не происходит ни в условиях реакции Манниха для ферроцена, ни при введении избытка аминометилирующего агента и увеличении времени нагревания.

Следовательно, метильная группа в метилферроцене сильно активирует ферроценовое ядро по отношению к электрофильным атакам. Образование гомоаннулярного (N,N-диметиламинометил)метилферроцена указывает на то, что сильнее активируется то кольцо, с которым связана метильная группа. Получение же диаминометилированного метилферроцена является еще одним свидетельством того, что влияние заместителей передается из одного циклопентадиенильного кольца в другое через атом железа (⁹). Из йодметилата N,N-диметиламинодиметилферроцена мы синтезировали гомоаннулярный диметилферроцен.



Сравнение инфракрасных спектров диметилферроцена и N,N-диметиламинодиметилферроцена со спектрами гомоаннулярных замещенных ферроценов известного строения позволяет высказать предположение, что алкильные группы находятся в положении 1,3.

Экспериментальная часть

Ферроценилметансульфокислый натрий, $C_5H_5FeC_5H_4CH_2SO_3Na$

$FeC_5H_5 \cdot H_4CH_2SO_3Na \cdot H_2O$. Получен по методике, описанной для хлористого диметилбензилфениламмония(¹⁰). Раствор 1,1 г (0,003 моля) йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена и 1,5 г (0,006 моля) $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ в 60 мл воды был нагрет в течение 7 час. при 70—80°, затем добавлен водный раствор $Ba(OH)_2$, избыток ионов бария удален пропусканием CO_2 . Осадок отфильтрован, промыт небольшим количеством воды. Фильтрат упарен до небольшого объема (5—6 мл). Выпавшая в осадок натриевая соль ферроценилметансульфокислоты отфильтрована (вес 0,7 г, выход 77% от теоретического), перекристаллизована из воды, а затем из спирта; не плавится до 230°; кристаллизуется с одной молекулой воды.

Найдено %: C 41,51; 41,63; H 4,05; 4,26
 $C_{11}H_{13}FeSO_4Na$. Вычислено %: C 41,29; H 4,09

Ферроценилметилроданид, $C_5H_5FeC_5H_4CH_2SCN$. К водному раствору 0,37 г (0,0001 моля) йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена был прилит водный раствор 0,3 г (0,0031 моля) роданистого калия. Смесь нагревалась до кипения в течение 3 час. При охлаждении подкислении разбавленной 1 : 1 соляной кислотой выпал желтый осадок ферроценилметилроданида (вес 0,13 г, выход 46% от теоретического). После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 59—61°.

Найдено %: C 55,95; 55,87; H 4,32; 4,45; Fe 21,88; 21,54; S 12,18; 12,01; N 5,32; 5,31
 $C_{11}H_{11}FeSN$. Вычислено %: C 55,90; H 4,31; Fe 21,72; S 12,47; N 5,31

Фениловый эфир ферроценилкарбинола, $C_5H_5FeC_5H_4 \cdot CH_2OC_6H_5$. Водный раствор 0,30 г (0,0008 моля) йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена, 0,1 г (0,001 моля) фенола и 0,05 г (0,001 моля) NaOH нагревался в течение 5 час. при 80—90°, при этом появляется коричневый осадок. Затем смесь была экстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт 5—7% NaOH и водой и высушен прокаленным Na_2SO_4 . После испарения эфира в вакууме получено 0,2 г (80% теоретического) фенилового эфира ферроценилкарбинола. Т. пл. 129—130° (перекристаллизован из петролейного эфира).

Найдено %: C 69,94; 69,90; H 5,87; 6,01; Fe 19,36; 19,20
 $C_{17}H_{16}FeO$. Вычислено %: C 69,87; H 5,51; Fe 19,15

β -Нафтиловый эфир ферроценилкарбинола, $C_5H_5FeC_5H_4CH_2OC_{10}H_7$ - β . Получен аналогично фениловому эфиру. Выход 40% от теоретического. Перекристаллизован из петролейного эфира. Т. пл. 121—123° с разложением (в запаянном капилляре).

Найдено %: C 73,35; 73,48; H 5,71; 5,73; Fe 15,85; 15,76
 $C_{21}H_{18}FeO$. Вычислено %: C 73,69; H 5,30; Fe 16,32

n-(Ферроценилметокси)азобензол, $C_5H_5FeC_5H_4CH_2 \cdot OC_6H_4N=NC_6H_5^*$. К раствору 0,5 г (0,003 моля) *n*-оксазобензола в 5% эдком натре был прилит водный раствор 1 г (0,003 моля) йодметилата N,N-диметиламинометилферроцена. Смесь нагревалась в течение 20 час. при 90—100°. Выпавший в осадок *n*-(ферроценилметокси)азобензол был отфильтрован, многократно промыт 5% NaOH и водой, высушен в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 (вес 0,8 г, выход 80% от теоретического) и перекристаллизован из бензола. Т. пл. 135,5—137,5° с разложением (в запаянном капилляре).

Найдено %: C 69,93; 70,91; H 5,35; 5,34; Fe 14,18; 14,15; N 6,96; 7,00
 $C_{23}H_{20}FeON_2$. Вычислено %: C 69,71; H 5,09; Fe 14,09; N 7,07

Йодметилат N,N-днэтиламинометилферроцена, $C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(C_2H_5)_2(CH_3)J$. В смеси 20,8 г (0,2 моля) $(C_2H_5)_2NH$ и 50 мл ледяной уксусной кислоты было растворено при нагревании 6,4 г параформа и затем прибавлено 18,6 г (0,1 моля) ферроцена. Реакционная масса нагревалась в течение 16 час. при 80—100°, после этого была разбавлена водой, и непрореагировавший ферроцен отфильтрован и промыт разбавленной HCl. Вес непрореагировавшего ферроцена 16,8 г.

Водные растворы были соединены и промыты эфиром для удаления остатков ферроцена, подщелочены и снова экстрагированы эфиром. После отгонки эфира было получено 2 г маслообразного остатка, из которого днэтиламинометилферроцен отогнан с водяным паром (мягкие ярко-желтые кристаллы) и превращен в йодметилат действием эфирного раствора CH_3J . Йодметилат перекристаллизован из спирта, плавится с разложением при 159—162°, начиная темнеть при 153—155°.

Найдено %: C 46,50; 46,61; H 6,15; 5,77; Fe 13,40; 13,66; J 30,63; 31,16; N 4,00; 4,10
 $C_{16}H_{24}FeNJ$. Вычислено %: C 46,50; H 5,85; Fe 13,52; J 30,72; N 3,38.

(N,N-диметиламинометил) метилферроцен, $C_5H_5 \cdot FeC_5H_4(CH_3)(CH_3)CH_2N(CH_3)_2$. Аминометилирование метилферроцена проведено тетраметилдиаминометаном в присутствии H_3PO_4 так, как описано для ферроцена (*). Смесь 30 г (0,15 моля) метилферроцена, 15,3 г (0,15 моля) N, N, N', N'-тетраметилдиаминометана, 4,5 г (0,15 моля) параформа, 30 г H_3PO_4 уд. веса 1,73 и 200 мл ледяной CH_3COOH нагревались в течение 7 час. при 95°.

* Получен совместно с А. А. Пономаренко.

Продукты реакции разогнаны в вакууме в токе N_2 над Zn -пылью. Получено 31 г (выход 80% от теоретического) (N,N-диметиламинометил)метилферроцена. Т. кип. 115—118°/1 мм; 138—140°/5 мм; n_D^{20} 1,5812; d_4^{20} 1,2150

Найдено %: C 65,49; 64,31; H 7,61; 7,64; Fe 21,20; 21,53
[$C_{14}H_{16}NFe$. Вычислено %: C 65,38; H 7,45; Fe 21,71

И.-к. спектр (призма NaCl): 740; 798, 846; 928, 950; 1004, 1040; 1106; 1140; 1176; 1232; 1254; 1266; 1354; 1380, 1454; 1466; 1660; 1682 cm^{-1} .

Кроме того, выделено 4,7 г (выход 19% от теоретического) ди(N,N-диметиламинометил)метилферроцена. Т. кип. 130—131,5°/1 мм, n_D^{20} 1,5622; d_4^{20} 1,1260.

Найдено %: C 65,64; 65,53; H 8,62; 8,42; N 8,90; 9,08; Fe 17,16; 17,14
 $C_{17}H_{26}N_2Fe$. Вычислено %: C 64,96; H 8,35; N 8,94; Fe 17,77

И.-к. спектр (призма NaCl): 741; 790; 849; 936; 954, 1024; 1038; 1146; 1174; 1268; 1354; 1460 cm^{-1} .

Йодметилат (N,N-диметиламинометил)метилферроцена получен в абсолютном метиловом спирте при охлаждении льдом, осажден эфиром, при нагревании разлагается выше 185°.

Найдено %: C 45,18; 45,08; H 5,61; 5,78; N 3,83; 3,95; Fe 13,25; 13,48
 $C_{15}H_{22}NFeJ$. Вычислено %: C 45,15; H 5,57; N 3,51; Fe 13,99

При аминометилировании метилферроцена без добавления H_3PO_4 (N,N-диметиламинометил)метилферроцен получен с выходом 60% (если выделять в виде йодметилата, то выход достигает 70%).

Если аминометилирование метилферроцена проводить тетраметилдиаминотаном при 110—115° в течение 10 час., то выход ди(N,N-диметиламинометил)метилферроцена достигает 32% от теоретического, а (N,N-диметиламинометил)метилферроцен при этом получается с выходом 42%.

Диметилферроцен, $C_5H_5FeC_5H_3(CH_3)_2$. Получен восстановлением йодметилата (N,N-диметиламинометил)метилферроцена амальгамой натрия, подобно метилферроцену (6).

Диметилферроцен очищался хроматографически на Al_2O_3 и перегонкой в вакууме. Выход 75%. Т. кип. 77°/4 мм; 119°/13 мм; n_D^{20} 1,6007; n_D^{35} 1,5922; d_4^{20} 1,2458.

Найдено %: C 66,91; 67,10; H 6,54; 6,57; Fe 26,37; 26,34
 $C_{12}H_{14}Fe$. Вычислено %: C 67,28; H 6,50; Fe 26,08

И.-к. спектр (призма NaCl): 748; 754; 776; 926; 950; 1002; 1040; 1106; 1210; 1236; 1280; 1322; 1384; 1460; 1650 cm^{-1} .

Поглощение в области 1000 и 1100 cm^{-1} показывает, что (N,N-диметиламинометил)метилферроцен и диметилферроцен являются гомоаннулярными, а наличие частот 1266 и 1280 cm^{-1} , соответственно, позволяет высказать предположение, что заместители находятся в 1,3-положении*.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

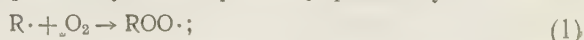
- ¹ C. R. Hauser, J. K. Lindsay, J. Org. Chem., **21**, 382 (1956). ² J. K. Lindsay, C. R. Hauser, J. Org. Chem., **22**, 355 (1957). ³ C. R. Hauser, J. K. Lindsay, D. Lednicer, C. E. Cain, J. Org. Chem., **22**, 717 (1957). ⁴ C. R. Hauser, J. K. Lindsay, J. Org. Chem., **22**, 1246 (1957). ⁵ А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Л. С. Шиловцева, З. А. Бейноравичуте, ДАН, **121**, 117 (1958). ⁶ J. M. Osgerby, P. L. Pauson, Chem. and Ind., № 8, 196 (1958). ⁷ G. D. Broadhead, J. M. Osgerby, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., 1958, 650. ⁸ J. M. Osgerby, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., 1958, 656. ⁹ Н. А. Несмеянов, О. А. Реутов, ДАН, **115**, 518 (1957). ¹⁰ H. R. Snyder, J. C. Speck, J. Am. Chem. Soc., **61**, 668 (1939). ¹¹ C. R. Hauser, J. K. Lindsay, D. Lednicer, J. Org. Chem., **23**, 358 (1958). ¹² D. Lednicer, J. K. Lindsay, C. R. Hauser, J. Org. Chem., **23**, 653 (1958).

* 1,2-(N,N-диметиламинометил)метилферроцен, описанный Хаузером с сотр. (3), в действительности является β-ферроценилэтилдиметиламином (6, 8, 11, 12).

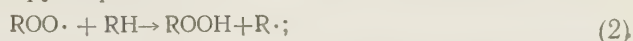
В. М. ЮРЬЕВ, А. Н. ПРАВЕДНИКОВ и академик С. С. МЕДВЕДЕВ

ВЛИЯНИЕ БОКОВЫХ ОТВЕТВЛЕНИЙ НА СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

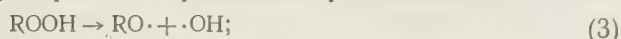
При окислении углеводов основными являются следующие реакции: присоединение молекулы кислорода к углеводородному радикалу



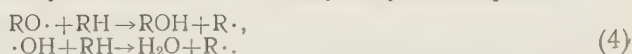
отрыв атома водорода пероксирадикалом от молекулы углеводорода с образованием гидроперекисной группировки



распад гидроперекисной группировки с образованием радикалов $RO\cdot$ и $HO\cdot$



отрыв атома водорода этими радикалами от молекулы углеводорода



Скорости всех этих элементарных реакций и определяют скорость процесса окисления углеводов.

Известно, что при переходе от низкомолекулярных соединений к высокомолекулярным аналогичного строения наблюдается заметное снижение скорости окисления. Так, например, изопропилбензол окисляется очень

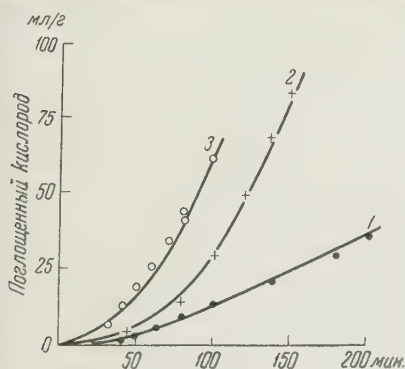


Рис. 1. Поглощение кислорода полиметиленом и другими алифатическими полимерами при 150°. 1 — полиметиллен (M 437 000); 2 — полимер, полученный разложением смеси 75 мол. % диазоэтана и 25 мол. % диазоэтана (M 440 000); 3 — полимер, полученный разложением смеси 75 мол. % диазоэтана и 25 мол. % диазобутана (M 668 000)

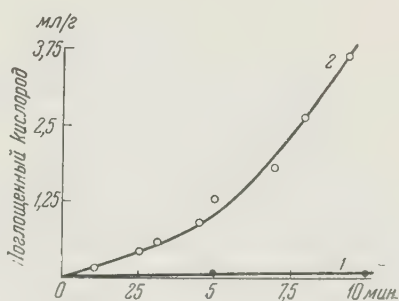


Рис. 2. Поглощение кислорода полистиролом и поли-*n*-изопропилстиролом при 205°. 1 — полистирол (M 700 000); 2 — поли-*n*-изопропилстирол (M 3120, содержание изопропильных групп ~ 100%)

легко, в то время как его полимер-аналог полистирол окисляется с большим трудом (1,2). Такое уменьшение скорости окисления в случае полимеров может быть объяснено следующим образом. Отрыв атома водорода от молекулы углеводорода (реакции (2) и (4)) сопряжен с переходом соответствующего участка молекулы от тетраэдрической конфигурации к плоской. В слу-

чае полимеров этот переход связан с перемещением участков полимерной цепи, что должно привести к повышению энергии активации реакции и, следовательно, к снижению ее скорости (по сравнению с энергиями активации и скоростями аналогичных реакций низкомолекулярных соединений).

Отрыв атома водорода от боковой группировки (метильной, пропильной и пр.) не связан с перемещением участков полимерных цепей в переходном состоянии и должен иметь ту же энергию активации, что и соответствующие

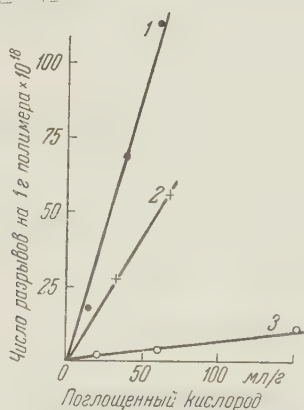


Рис. 3. Зависимость между числом разрывов на грамм полимера и количеством поглощенного кислорода при окислении алифатических полимеров при 150°. Обозначения те же, что на рис. 1

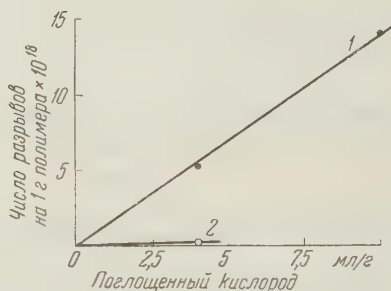


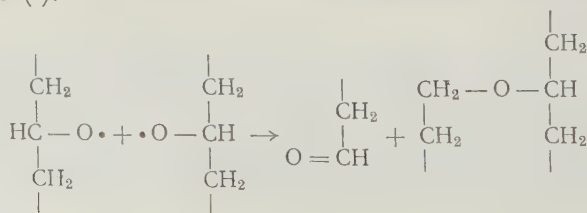
Рис. 4. Зависимость между числом разрывов на грамм полимера и количеством поглощенного кислорода при окислении полистирола и поли-*n*-изопропилстирола при 205°. Обозначения те же, что на рис. 2

реакции низкомолекулярных соединений. Поэтому можно ожидать, что в случае полимеров, содержащих сравнительно короткие боковые ответвления, окисление будет идти преимущественно по боковым цепям.

С целью проверки этого предположения нами были синтезированы полиметилен и полимеры, содержащие метильные и пропильные боковые группировки (разложением диазометана или смеси соответствующих диазосоединений в присутствии BF_3 ⁽³⁾), и поли-*n*-изопропилстирол (алкилированием полистирола изопропилхлоридом в присутствии AlCl_3 ⁽⁴⁾).

Проведенные опыты по окислению полученных полимеров показывают, что введение боковых группировок резко увеличивает скорость поглощения кислорода (рис. 1 и 2); одновременно возрастает и число молекул кислорода, затрачиваемых на разрыв главной цепи (рис. 3 и 4), т. е. окисление в этом случае действительно идет главным образом по боковым цепям.

При проведении окисления полимеров, полученных разложением диазосоединений, и поли-*n*-изопропилстирола до большой глубины (100—150 мл O_2 на 1 г полимера для полиметилена и др. и 5—10 мл O_2 на 1 г полимера для поли-*n*-изопропилстирола) наблюдается зашивание полимера в результате образования эфирных мостиков (определено с помощью и. к.-спектров) между макромолекулами (см. также ⁽⁵⁾) и появление в системе очень низкомолекулярной фракции. Возможно, что эти изменения связаны с протеканием бимолекулярной реакции с участием двух кислородсодержащих радикалов по схеме ⁽⁶⁾:



Полистирол при окислении не зашивается вплоть до глубины ~20 мл O_2 и 1 г полимера, что, по-видимому, объясняется низкими концентрациями радикалов в системе (низкие скорости окисления).

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступило
29 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. B. Mesrobian, A. V. Tobolsky, J. Polymer. Sci., 2, № 5, 463 (1947).
Д. Толупко, ДАН, 104, № 1, 101, 1955. ³ G. E. N. Bawn, T. B. Rhodes,
Trans. Farad. Soc., 50, 934 (1954). ⁴ D. J. Metz, R. B. Mesrobian, J. Poly-
mer. Sci., 16, 345 (1955). ⁵ А. Я. Дринберг и др., ЖПХ, 30, 1, 120 (1957).
Ю. А. Александрова, Хуан Юй-ли, А. Н. Праведников, С. С. Мед-
ведев, ДАН, 123, № 6 (1958).

А. Я. АПИН и Л. Г. БОЛХОВИТИНОВ

ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ПОРОХА В УСЛОВИЯХ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 16 VIII 1958)

Несомненно, что скорость горения отдельных зерен в детонационной волне меньше скорости детонации. Однако прямые измерения скорости горения пороха при давлениях порядка $20\,000\text{ кг/см}^2$ чрезвычайно трудны. В литературе имеются лишь данные Бассе⁽¹⁾ по измерениям скорости горения до $10\,000\text{ кг/см}^2$. Бассе установлено, что скорость горения пороха порциональна давлению, и для пороха, аналогичного по составу порошу НБ, получено абсолютное значение скорости горения, равное $0,95\text{ м/сек}$ при $10\,000\text{ кг/см}^2$. Если данные Бассе экстраполировать до давлений $50\,000$ – $100\,000\text{ кг/см}^2$, то для времен сгорания пороховых зерен в условиях детонационной волны получаются завышенные значения в сравнении с временами установленными на основании данных по критическим диаметрам и по изменению скорости детонации порошков в зависимости от диаметра заряда.

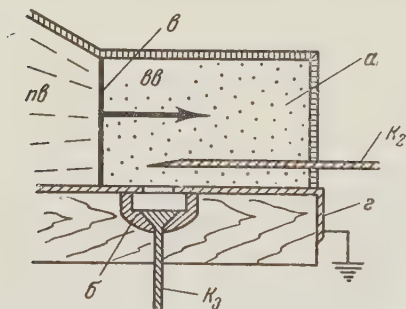


Рис. 1. Схема крепления пороховой пластинки. а — режимный заряд; б — пороховая пластинка; в — фронт детонации режимного заряда; г — фольга

Горение зерна пороха или взрывчатого вещества в детонационной волне должно протекать с большей скоростью, чем в статических условиях, так как в первом случае сгорает зерно, подогретое адiabатическим сжатием.

Нам неизвестны ни величины разогрева зерна, ни температурные коэффициенты скорости горения при сверхвысоких давлениях, поэтому представляется интерес прямые измерения скорости горения. Использование метода ионизационного зонда, позволяющего измерять короткие промежутки времени, сделало возможным измерение скорости горения порохового зерна непосредственно в детонационной волне. (Применя-

вшийся нами осциллограф ОК-17м, обладающий максимальной скоростью развертки 30 см/мксек , с экрана которого производилась фотографирование импульсов, позволяя измерять короткие интервалы времени с точностью до $0,01$ – $0,02\text{ мксек}$.)

Для измерения скорости горения пластинка пороха НБ монтировалась на деревянной рейке шириной 20 мм , как это показано на рис. 1. Пороховая пластинка (размером $4 \times 4 \times 0,3\text{ мм}$) помещалась над датчиком K_3 . Чтобы устранить прорыв газов, она покрывалась толстым слоем пластелина, с которым оставался лишь небольшой участок в центре верхней поверхности. Сверху все закрывалось медной фольгой с небольшим вырезом над свободной поверхностью пороховой пластинки.

На планку наклеивалась картонная коробка с сечением $20 \times 20\text{ мм}$, которую насыпался заряд порошкообразного сплава тротила с гексоген

Г 50/50 с частицами небольшого размера (примерно 0,02 мм). Детонацией того заряда задавался режим горения. Так как размер зерна режимного заряда был на порядок меньше толщины пороховой пластинки, то можно считать, что горение пластинки протекает в основном за точкой Жуге и давление при этом не сильно меняется. В этом случае, изменяя плотность режимного заряда, мы можем изменять давление, при котором происходит горение.

При детонации режимного заряда детонационная волна распространялась в направлении, показанном на рис. 1 стрелкой. При замыкании первого датчика запускалась развертка осциллографа. Когда волна доходила до датчика K_2 , установленного над краем свободной поверхности пороха, на экране осциллографа появлялась первая отметка. Мы считали, что в тот момент происходило поджигание пороха. Датчик K_3 замыкался при полном сгорании пороха, при этом на экране осциллографа появлялась вторая отметка.

Под пороховой пластинкой всегда могло остаться некоторое количество воздуха. Эта воздушная прослойка, жимаясь под действием ударной волны, разогревается и может воспламенить пороховую пластинку; в этом случае воспламенение пороховой пластинки осуществляется с двух сторон. Поэтому измеренное время горения удваивалось и скорость горения u считалась равной $u = h_0/\Delta t$, где h_0 — начальная толщина пороховой пластинки, а Δt — интервал времени между первым и вторым импульсами. В ряде случаев воздушная прослойка могла отсутствовать, тогда поджигание будет происходить только с одной стороны, и скорость горения, вычисленная тем же способом, будет занижена вдвое.

Поскольку не было уверенности, что воспламенение пороховой пластинки произойдет так, как это предполагалось, то скорость горения во всех опытах подсчитывалась одинаково и результаты наносились на один график (рис. 2). Плотность режимного заряда изменялась от 0,60 до 0,90 г/см³. Давление в точке Жуге, при котором происходит горение, приблизительно подсчитывалось по известной формуле $p = \rho_0 D^2/(k + 1)$, причем k мы полагали равным 3.

Из рис. 2 видно, что скорость горения линейно возрастает с увеличением давления. Все экспериментальные точки располагаются двумя группами, значения которых различаются примерно вдвое.

Можно сделать окончательный вывод, что в условиях детонационной волны скорость горения пороха НБ составляет около 200—300 м/сек (при 0,60—0,90 кГ/см²).

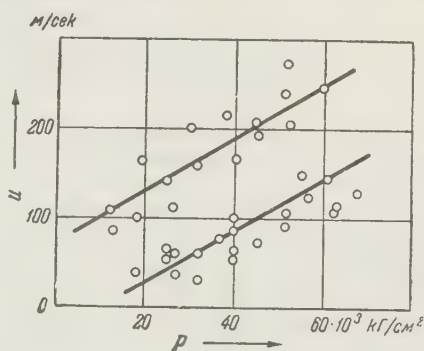


Рис. 2. Зависимость скорости горения пороховой пластинки от давления во фронте детонации режимного заряда

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 I. Basset, J. Basset, C. R., 14, 649 (1950).

А. М. БРОДСКИЙ, Р. А. КАЛИНЕНКО
и член-корреспондент АН СССР К. П. ЛАВРОВСКИЙ
ОБ ИЗОТОПНОМ ЭФФЕКТЕ ПРИ КРЕКИНГЕ ЭТАНА

В статье рассматривается величина изотопного эффекта при крекинге этана, меченного радиоуглеродом C^{14} .

В работах ^(1,2) ранее было произведено экспериментальное исследование крекинга пропана $C_2H_5-C^{13}H_3$ и $C_2H_5-C^{14}H_3$. При этом из измерения активности образующегося при крекинге метана* было установлено ⁽²⁾, что связь $C^{12}-C^{12}$ рвется примерно на 8% чаще, чем связь $C^{14}-C^{12}$ или $C^{13}-C^{12}$. Как отмечено в ⁽²⁾, большая величина эффекта и его равенство для $C^{14}-C^{12}$ и $C^{13}-C^{12}$ противоречат теоретической оценке ⁽³⁾, основанной на использовании метода переходного состояния.

Одно из возможных объяснений этого противоречия связано, по нашему мнению, с тем, что в случае молекул, которые обладают плоскостью симметрии, перпендикулярной направлению цепочки, введение в углеродный скелет меченого углерода нарушает указанную симметрию и снимает соответствующее квантовое вырождение ⁽⁴⁾. Наличие вырождения для немеченых молекул и связанное с ним наличие сохраняющейся при распаде четности ограничивает число возможных конечных состояний распадающейся молекулы и тем самым, вообще говоря, обуславливает существенное изменение скорости распада по сравнению с мечеными молекулами. Указанное соображение носит весьма общий характер и не связано специально с использованием представления о переходном состоянии. Очевидно, что существование и величина изотопического эффекта чрезвычайно существенны для проверки положений и методов расчетов химической кинетики.

В связи со сказанным нами было проведено исследование изотопического эффекта при высокотемпературном крекинге смеси этана $C^{12}H_3-C^{12}H_3$ и $C^{12}H_3-C^{14}H_3$. Механизм распада этана существенно проще механизма распада пропана, причем молекулы C_2H_6 , в отличие от C_3H_8 , содержат четное число атомов углерода.

Опыты проводились при температуре $\sim 850^\circ$ и давлении 50—80 мм рт. ст. по методике, описанной в ^(5,6), в реакторе с практически полным перемешиванием. В таком реакторе ⁽⁵⁾ концентрация каждого продукта в прореагировавшей смеси прямо пропорциональна константе скорости его образования, так что удельная активность некоторого конечного продукта прямо пропорциональна отношению скорости образования соответствующего активного соединения к скорости образования его немеченого аналога. Разделение и анализ продуктов реакции производились хроматографически. Исходный этан, состоявший из смеси $C_2^{12}H_6$ и $C^{12}H_3-C^{14}H_3$, обладал активностью $A = 213$ имп/мин. на 1 мм рт. ст. в счетчике внутреннего типа исполнения СБМ-8, что соответствует примерно 1520 имп/мин·нсм³. Для отделения возможных малых примесей неактивных этилена и метана исходный газ очищался хроматографическим способом ⁽⁷⁾.

* Производился крекинг смеси активного и неактивного пропана. Активности других продуктов, кроме метана, в ⁽²⁾ не приводятся. При этом данные по активности образующегося метана даны только двух весьма глубоких степеней превращения.

Как показали результаты опытов, в широком интервале степеней пре-ращения активность получающегося этилена не отличается от активности тана с точностью до 1%. В то же время активность метана равна не $1/2 A$, то должно было бы иметь место при отсутствии эффекта, а значительно ниже.

В табл. 1 приведена активность метана в процентах от $1/2 A$ в зависимости от содержания этилена в прескиссанном газе. Как видно из таблицы, активность метана примерно на 10% ниже $1/2 A$ и сравнительно мало меняется с глубиной реакции. Найденное значение изотопного эффекта близко по величине к полученному в $(1,^2)$ для пропана.

Приведенные данные подтверждают прежде всего на примере этана аномально большое значение изотопического эффекта в реакции метанобразования, указанное ранее для случая крекинга пропана. При этом одинаковое по порядку величины значение эффекта по метану для C_2H_6 и C_2H_8 может служить аргументом в пользу утверждения о наличии одинаковых этапов при образовании CH_4 в обоих случаях.

Примечание при корректуре. Проведенные нами предварительные опыты по изучению крекинга смеси этана $C^{12}H_3-C^{12}H_3$ и $C^{14}H_3-C^{14}H_3$ показали, что при этом изотопный эффект по метану значительно меньше, чем при крекинге $C^{12}H_3-C^{14}H_3$. Активность метана в данном случае всего примерно на 5% меньше $1/2 A$. Это может служить подтверждением высказанного предположения о том, что аномально большая величина изотопного эффекта при крекинге этана $C^{12}H_3-C^{14}H_3$ обуславливается квантовым эффектом, связанным с нарушением симметрии.

Поступило
24 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beek, J. W. Otvos, J. Chem. Phys., 16, 993 (1948). ² H. M. Frey, C. J. Danby, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A, 234, № 1198, 301 (1956). ³ J. Bigeleisen, J. Chem. Phys., 17, 675 (1949); 56, 823 (1952). ⁴ Л. Ландау, Е. Лифшиц, Квантовая механика, 1948; 5, 823 (1952). ⁵ А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, В. Б. Титов, ДАН, 116, № 5, 789 (1957). ⁶ А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский, В. Б. Титов, ДАН, 117, № 6, 1013 (1957). ⁷ А. М. Бродский, Р. А. Калинин, К. П. Лавровский. Проблемы кинетики и катализа, 9, Изд. АН СССР, 1957, стр. 399; Хим. и технол. топлива, № 8, 18 (1956).

Евгений БУДЕВСКИЙ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАПЕЛЬНОГО РТУТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФфуЗИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 1 IX 1958)

1. Уравнение предельного диффузионного тока

Измерение предельного диффузионного тока капельного ртутного электрода позволяет рассчитать диффузионный коэффициент вещества, участвующего в электродном процессе. Для этой цели, однако, необходимо иметь достаточно точное уравнение диффузионного тока. Уравнение Ильковича

$$\bar{i}_d = 0,627 n F c_0 m^{1/2} t_0^{1/2} D^{1/2},$$

которым пользовались для этой цели ⁽¹⁾, является очень грубым приближением ⁽²⁾, так как при его выводе не учтены некоторые эффекты, характерные для капельного ртутного электрода:

1. С ф е р и ч е с к а я д и ф ф у з и я. В результате многочисленных экспериментальных и теоретических исследований ⁽²⁾ было установлено, что кривизна ртутной капли является причиной дополнительного увеличения диффузионного тока в результате сферической диффузии. Точное решение этого вопроса было дано в 1953 г. одновременно Коутецким ⁽³⁾ и Мацудой ⁽⁴⁾, которые показали, что учет сферической диффузии приводит к поправочному множителю $(1 + 3,9 x)$ для мгновенных значений тока или $(1 + 3,4 x_0)$ для среднего значения предельного тока в уравнении Ильковича. Здесь $x = D^{1/2} m^{-1/2} t_0^{1/2}$ или $x_0 = D^{1/2} m^{-1/2} t_0^{1/2}$, t —время с начала жизни капли, t_0 —период капания в секундах.

2. Э ф ф е к т э к р а н и р о в а н и я. Вследствие близости капилляра к ртутной капле диффузия к верхней ее части затруднена. Если предположить, что часть поверхности капли, удаленная до расстояния $\delta = \sqrt[3]{\frac{3}{7} \pi D l}$ от капилляра (δ — мера глубины концентрационных изменений), не участвует в электродном процессе, получается поправочный множитель $(1 - 2,3 x)$ для мгновенного и $(1 - 2,0 x_0)$ для среднего тока. Имея в виду, что x и x_0 обычно меньше 0,1 при неучете квадратичных членов, эту поправку можем выразить как уменьшение поправки на сферическую диффузию до $(1 + 1,6 x)$ или $(1 + 1,4 x_0)$. Очевидно, что эта поправка преувеличена, так как в действительности экранированная часть поверхности все же принимает некоторое участие в электродном процессе. При попытке получить более точное решение Мацуда ⁽⁴⁾ получил уравнение, в котором этот поправочный множитель уменьшен в результате экранирующего действия до $(1 + +2,3 x)$ или $(1 + 2,1 x_0)$.

3. Э ф ф е к т у м е н ь ш е н и я к о н ц е н т р а ц и и э л е к т р о х и м и ч е с к и а к т и в н о г о к о м п о н е н т а в н е п о с р е д с т в е н н о й б л и з о с т и к о т в е р с т и ю к а п и л л я р а б ы л в п е р в ы е э к с п е р и м е н т а л ь н о и с с л е д о в а н Х а н с о м, Х е н е и М о й р е р о м ⁽⁵⁾. Эти авторы показали, что эффект обеднения электролита приводит к понижению силы тока, которое также пропорционально параметрам x и x_0 , и выражает

я через дополнительное уменьшение поправочного множителя для сферической диффузии.

Эти три эффекта, следовательно, могут быть выражены одним поправочным множителем к уравнению Ильковича в виде $(1 + A'x)$ для мгновенного тока $(1 + Ax_0)$ для среднего тока, где A' и A являются эмпирическими константами ($A' < 3,9$, $A < 3,4$).

4. Влияние капиллярного давления. Все уравнения предельного диффузионного тока выведены при условии, что скорость вытекания ртути постоянна. Известно, однако, что в начале жизни капли скорость вытекания значительно уменьшена из-за высокого значения капиллярного давления $P_c = 2\sigma/r$, которое действует против давления, вызывающего вытекание ртути. По этой причине в уравнении среднего диффузионного тока используется среднее значение скорости вытекания. Несколько лучшее приближение можно получить, если в уравнении для мгновенного значения диффузионного тока

$$i_d = nFc_0q \sqrt{\frac{7}{3} \frac{D}{\pi t}} (1 + A'x)$$

поверхность электрода q вычислить обычным способом из веса капли, но для веса капли использовать приближенное уравнение, предложенное Смитом⁽⁶⁾:

$$W_d = m_0 t (1 - \frac{3}{2} s (m_0 t)^{-1/2} - \frac{3}{2} s^2 (m_0 t)^{-1/2}),$$

в котором учитывается изменение скорости вытекания ртути на различных стадиях развития капли. Здесь $s = 5,79 \cdot 10^{-4} \sigma/h$, где σ — поверхностное натяжение ртути; h — давление, под действием которого ртуть вытекает; m_0 — скорость вытекания ртути в ртуть (т. е. при $P_c = 0$) в граммах в секунду.

При интегрировании полученного таким образом уравнения для среднего тока получается

$$\bar{i}_d = 0,627 nFc_0 m_0^{2/3} t_0^{1/3} D^{1/2} (1 + AD^{1/2} m_0^{-1/2} t_0^{1/2} - 1,4 s (m_0 t_0)^{-1/2} - 2,9 s^2 (m_0 t_0)^{-1/2} - 1,4 AD^{1/2} m_0^{-1/2} t_0^{1/2}), \quad (1)$$

в котором в поправочном множителе опущены все величины второго порядка. Надо иметь в виду, что интегрирование нельзя провести от $t=0$, так как уравнение Смита дает отрицательные значения для W при очень малых t . Поэтому интегрирование проведено от таких значений t , при которых i_d аннулируется. Ошибка, которая при этом получается, может быть оценена из точного уравнения для зависимости W от t . Это приводит к некоторому осложнению выражения. Соответствующая поправка, содержащая радиус капилляра, обычно очень мала и может быть опущена.

5. Деформация капли под влиянием ее веса. Как показывают фотографии больших ртутных капель^(5,6), их форма не сферична, а скорее грушевидна, т. е. они представляют собой сферу с сильно удлиненной шейкой. Эта деформация становится заметной при весе капли больше 4—5 мг. Хотя в этом случае поверхность капли по сравнению с поверхностью сферы того же объема изменяется незначительно*, эта деформация может привести к увеличению тока по двум причинам: а) из-за удаления капли от экранирующей поверхности капилляра — эффект экранирования полижается; б) под влиянием большой линейной скорости вытекания ртути через шейку может появиться конвекция в электролите около шейки, несмотря на присутствие поверхностно-активных веществ. В настоящее время вряд ли возможно выразить количественно это дополнительное повышение тока. Поэтому, по-видимому, целесообразно работать с каплями, вес которых меньше чем 3—4 мг и для которых остается в силе уравнение (1).

* При весе капли 16 мг это увеличение поверхности составляет только около 0,3%⁽⁵⁾.

II. Проверка уравнения предельного диффузионного тока

Полученное уравнение предельного диффузионного тока (1) содержит две неизвестные величины: диффузионный коэффициент D и эмпирическую константу A . Эти величины можно определить, исследуя зависимость диффузионного тока от скорости вытекания ртути m_0 , периода капания t_0 и высоты столба ртути h методом последовательных приближений. Для этой цели приведем уравнение (1) к виду

$$y = \frac{\bar{i}_d}{KD^{1/2}} - 1 + B = \frac{\bar{i}_d}{KD^{1/2}} \delta + Ax_0, \quad (1')$$

где D' — приближенное значение коэффициента диффузии $D'^{1/2} = D^{1/2}(1 + \delta)$, а δ — соответствующая поправка; $K = 0,627nFc_0m_0^{2/3}t_0^{1/3}$; $B = 1,4s(m_0t_0)^{-1/3} + 2,9s^2(m_0t_0)^{-2/3} + 1,4Asm_0^{-2/3}t_0^{1/3}D^{1/2}$.

Так как $\bar{i}_d/KD^{1/2}$ — величина порядка единицы ($1 \pm 0,2$) при условии что δ мало по сравнению с единицей, вместо (1') можно написать

$$y = \delta + Ax_0.$$

В этом уравнении y — экспериментально определяемая величина, если для A при определении третьего члена B взято некоторое первоначальное значение, например $A \cong 2,0$ (?). В таком случае исследование зависимости

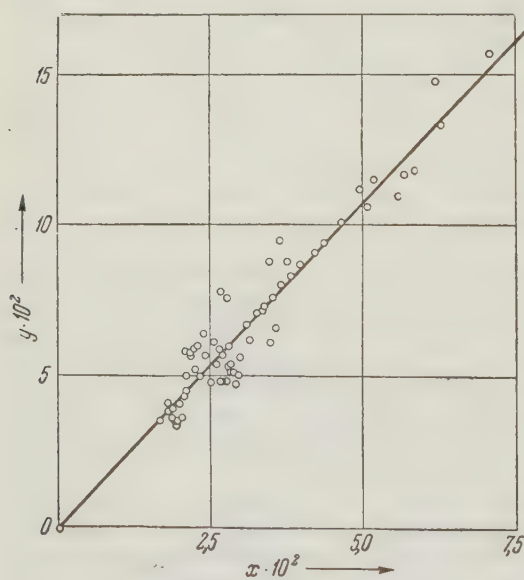


Рис. 1

y от x_0 дает возможность определить A и δ , соответственно D .

Для этой цели была построена аппаратура, с помощью которой можно было при регулируемом периоде капания измерять точную зависимость предельного тока от m_0 , t_0 и h . В качестве элемента, определяющего время, в приборе, регулирующем период капания, был использован укороченный маятник с увеличенным моментом инерции, который качался на кварцевой призме. На нижнем конце маятника укреплено зеркальце, которое отражает луч на фотоячейку, когда зеркальце находится в самом низком положении. Периодические электрические импульсы, полученные таким образом, приводят в действие тиратронное реле и подаются на электромагнитное встряхивающее устройство. Это устройство и капилляр укреплены таким образом, что обеспечивают отсутствие вибрации при отрыве ртутных капель.

Сила тока измерялась компенсационно при включенном параллельном гальванометру электролитическом конденсаторе в 3000 μf , так что колебания его показаний уменьшались до величины около $\pm 1\%$ от номинального значения силы тока. Использованы были конденсаторы без утечки и поляризации. Во всех случаях делалась поправка на остаточный ток.

Исследования проводились с приблизительно $1,5 \cdot 10^{-3}$ М PbCl_2 , 0,1 N KCl + 0,01 % желатины при 25° в водородной атмосфере и при напряжении на ячейке 0,7 в.

На рис. 1 дана экспериментально найденная зависимость y от x_0 . При вычислении y и x_0 были использованы следующие значения: $\tau = 430$ дин/см, $D' = 8,69$ см²/сек, $A = 2,1$. Значения D' и A получены в результате предварительного расчета. По методу наименьших квадратов были получены для A и D значения $A = 2,17 \pm 0,08$, $D = (8,69 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$ см²/сек. Данные графика относятся к каплям веса до 4 мг. Для больших капель во всех случаях наблюдалось положительное отклонение измеренного тока от вычисленного по уравнению (1).

При каплях веса 16 мг это отклонение составляло уже около $+5\%$, что значительно превышает границы нормального разброса (порядка $\pm 1\%$). В табл. 1 даны результаты такой серии измерений.

Таблица 1

Капилляр № 1, диаметр отверстия 110μ , $h = 30,4$ см, $m_0 = 3,02 \cdot 10^{-3}$ г/сек, $c_0 = 1,428 \cdot 10^{-6}$ мол. $PbCl_2$ /мл

t_0 , сек	\bar{i}_d измерен., μ а	\bar{i}_d вычисл., μ а	$\Delta \bar{i} / \bar{i}$, %	W , мг	t_0 , сек	\bar{i}_d измерен., μ а	\bar{i}_d вычисл., μ а	$\Delta \bar{i} / \bar{i}$, %	W , мг
4,84	14,60	13,93	+4,8	14,6	1,23	10,58	10,59	+0,0	3,7
4,36	14,18	13,62	+4,1	13,2	1,00	10,07	10,14	-0,7	3,0
3,25	13,33	12,88	+3,5	9,8	0,80	9,59	9,66	-0,7	2,4
2,69	12,78	12,40	+3,1	8,1	0,69	9,32	9,38	-0,6	2,1
2,38	12,42	12,09	+2,7	7,2	0,61	9,07	9,11	-0,4	1,8
2,10	11,97	11,81	+1,4	6,3	0,51	8,73	8,74	-0,1	1,5
1,61	11,35	11,19	+1,4	4,9	0,32	7,88	7,89	-0,1	1,0

Полученное значение коэффициента диффузии находится в прекрасном соответствии с коэффициентами диффузии ионов свинца, измеренными другими способами при тех же условиях: $D = 8,69 \cdot 10^{-6}$ см²/сек (Штаккельберг и сотр. по методу Котреля⁽⁷⁾) и $D = 8,64 \cdot 10^{-6}$ см²/сек (Юхтанова⁽⁸⁾ по методу с вращающимся дисковым электродом).

Софийский государственный университет
Сфия, Болгария

Поступило
1 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ K. Miska, Chem. Listy, 50, 203 (1956). ² J. J. Lingane, B. A. Lovelidge, J. Am. Chem. Soc., 66, 1425 (1944); L. Meites, T. Meites, J. Am. Chem. Soc., 72, 3686 (1950); 73, 395, 1581, 2035, 3724, 4257 (1951); H. Strehlow, M. v. Stackelberg, Zs. Elektrochem., 54, 51 (1950); H. Strehlow, O. Mädrich, M. v. Stackelberg, Zs. Elektrochem., 55, 244 (1951). ³ J. Koutecky, Czechoslov. J. Phys., 2, 50 (1953). ⁴ H. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 342 (1953). ⁵ W. Hans, W. Henne, E. Meurer, Zs. Elektrochem., 58, 836 (1954). ⁶ G. S. Smith, Trans. Farad. Soc., 47, 63 (1951). ⁷ M. v. Stackelberg, M. Pilgram, V. Toome, Zs. Elektrochem., 57, 342 (1953). ⁸ В. Д. Юхтанова, ДАН, 124, № 2 (1959).

Б. Н. БУШМАНОВ и Г. С. ВОЗДВИЖЕНСКИЙ

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО
НАПРАВЛЕНИЯ НА РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА
НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 IX 1958)

Ранее нами было показано (^{1,2}), что грани цинкового монокристалла в растворе серноокислого цинка, содержащем радиоактивный изотоп Zn^{65} , ведут себя различно. Грань призмы приобретает большую активность, чем грань базиса. Из большого числа измерений получено среднее значение отношения приобретенных активностей $I_{пр}/I_{баз} = 108 \pm 1\%$. Отмечено также (²) различие в кинетике процесса обмена атом — ион на «свежих» (только что отполированных) и на «старых» (выдержанных после электрополировки 500 час. на воздухе) образцах монокристаллов цинка. На «старых» образцах обмен протекает значительно медленнее, и влияние кристаллографического направления в этом случае выражено менее резко ($I_{пр}/I_{баз} = 105\%$). Это различие в поведении «свежих» и «старых» образцов объясняется, очевидно, наличием на поверхности исследуемых кристаллических граней окисной пленки, качества которой (толщина, сплошность и кристаллографическая ориентация) зависят как от времени выдержки подготовленных для обмена образцов в атмосфере воздуха, так и от кристаллографической ориентации исследуемой поверхности. Экспериментальная работа в этом направлении продолжалась, и результаты ее излагаются в настоящем сообщении.

Экспериментальная часть

Результаты, полученные ранее на образцах площадью в 1 см^2 , были проверены на образцах с площадью исследуемой грани 6 см^2 . Из крупных монокристаллов цинка, выращенных по разработанному одним из нас методу (³), выпиливались образцы размером $40 \times 15 \times 5\text{ мм}$. Чтобы исключить влияние на свойства монокристалла режима его выращивания (индивидуального для каждого крупного монокристалла) (⁴), из одного большого монокристалла приготавливалось по 7—8 образцов каждой из трех основных кристаллических граней (0001), $(10\bar{1}0)$ и (1210) . Рентгенографические исследования показали, что отклонение рабочей поверхности образца от заданного кристаллографического направления не превышает $3\text{—}6^\circ$.

Подготовка поверхности образцов для исследования и процесс обмена проводились как описано в (^{1,2}).

Результаты работы подтвердили ранее полученный эффект анизотропии в обмене между гранями базиса (0001) и призмы 1 положения $(10\bar{1}0)$. Различия же в интенсивностях обмена на гранях $(10\bar{1}0)$ и (1210) не обнаружены (в пределах ошибки измерений).

Были проведены измерения активности, приобретенной образцами, при разных температурах обмена (и при прочих одинаковых условиях). Результаты этих измерений иллюстрируются рис. 1. Видно, что с повышением температуры от 0 до 69° активность, приобретенная образцами, возрастает

3—4 раза. По этим результатам вычислена энергия активации процесса обмена $Zn \rightleftharpoons Zn^{++}$. Среднее значение ее для интервала температур от 0 до 39° составляет 3700 кал/моль на грани базиса и 3400 кал/моль на грани призмы.

Был исследован также процесс обратного обмена, когда радиоактивные металлические образцы погружались в неактивный раствор сернокислого цинка. Радиоактивность наносилась на металлические образцы посредством прямого обмена, т. е. погружением их в радиоактивный раствор сернокислого цинка. В самом начале обратный обмен протекает очень быстро. По ряду измерений видно, что в 1 М растворе $ZnSO_4$ за 1 сек. с поверхности образца уходит в раствор 30—40% радиоактивного цинка. Далее процесс замедляется и кривая обратного обмена во времени асимптотически приближается к горизонтальной прямой (рис. 2). Через 24 часа обратного обмена в 1 М растворе на образцах остается около 7% первоначальной активности, а через 100 час. 5—6%. Различия в поведении граней призмы (1010) и (1210) при обратном обмене (так же как и при прямом) не обнаружено.

Обратный обмен протекает быстрее в растворах сернокислого цинка более высокой концентрации (рис. 3).

Обсуждение результатов

Различие в интенсивности обмена на гранях базиса и призмы связано с их структурными особенностями. Базис — кристаллическая грань, обладающая наиболее плотной упаковкой и имеющая более положительный электродный потенциал, поэтому и обмен на нем протекает менее интенсивно. Призма — грань с меньшей плотностью упаковки и с более отрицательным потенциалом, обмен на ней протекает более интенсивно.

Ряд авторов⁽⁵⁾ полагают, что радиоактивность, приобретенная металлическими образцами при погружении их в раствор, содержащий собственные радиоактивные ионы, может быть вызвана как обменом атом-ион, так адсорбцией радиоактивных ионов металлической поверхностью. Обнаруженная зависимость скорости обмена от температуры позволяет сделать заключение, что доминирующим процессом, обуславливающим приобретенную металлическими образцами радиоактивность, является процесс обмена атом-ион, а не процесс адсорбции.

Устойчивая остаточная активность при обратном обмене обусловлена, очевидно, тем, что некоторое количество радиоактивных ион-атомов цинка продиффундировало в глубь металла и поэтому не может участвовать в обмене с ионами, находящимися в растворе. Этому же способствует экранирующее влияние окисной пленки, толщина которой возрастает с увеличением продолжительности пребывания металлических образцов в растворе электролита.

Влияние кристаллографического направления на протекание процесса обратного обмена также обнаружено (рис. 2 и 3), но проявляется менее

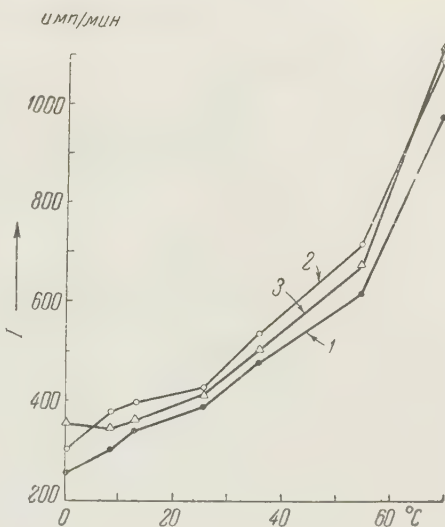


Рис. 1. Зависимость активности, приобретенной образцами, от температуры обмена (продолжительность обмена 1 мин., удельная активность раствора 0,11 мКи/мл; в каждой серии испытывалось по 8 одинаковых образцов). 1 — базис, 2 — призма, 3 — поликристаллит

отчетливо, чем при прямом обмене. Причиной этого, на наш взгляд, является формирование на поверхности металла окисной пленки, структура и толщина которой зависят от кристаллографической ориентации подложки.

Уже при электрополировке цинковых образцов на них возникает окисная пленка⁽⁶⁾. При погружении образцов в радиоактивный раствор сернокислого цинка (чтобы посадить на поверхность металла радиоактивную метку)

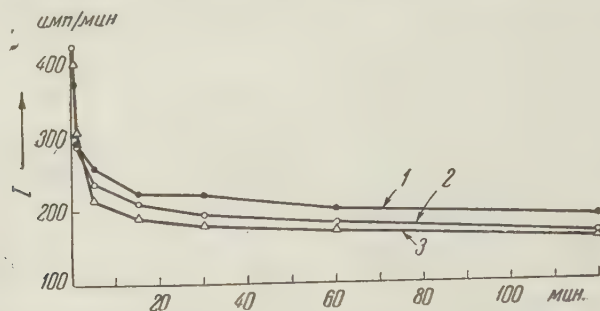


Рис. 2. Обратный обмен в 0,03 М растворе сернокислого цинка. 1 — базис, 2 — призма, 3 — поликристаллит

и при последующей промывке толщина пленки возрастает. Скорость окисления различна для граней, отличающихся по кристаллографическому индексу⁽⁷⁻¹⁰⁾. Для монокристаллов цинка наибольшей стойкостью к окислению обладает грань базиса. Поэтому, очевидно, на грани призмы формируется более толстая пленка, и сама грань призмы, таким образом, пассивируется в большей степени, чем грань базиса. Эта повышенная пассивация грани призмы ослабляет эффект анизотропии, обнаруженный при прямом обмене.

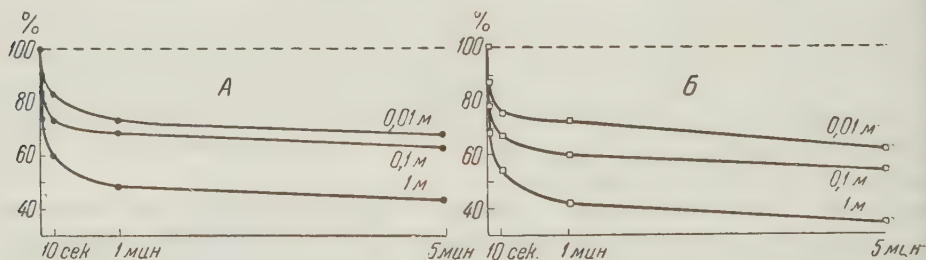


Рис. 3. Обратный обмен в растворах сернокислого цинка разной концентрации. А — на грани базиса, Б — на грани призмы

Наблюдаемый эффект различия в скоростях обмена атом⇌ион на гранях цинкового монокристалла может быть обусловлен как различием в физико-химических свойствах разнородных граней, определяемым их структурой, так и возможным различием в истинных поверхностях исследуемых граней при идентичности их электрохимического поведения. Мы полагаем, что более обоснованным является первое предположение.

Хотя специального исследования величины истинной поверхности образцов нами не проводилось, но ряд исследователей^(9, 11-15) показали, что электролитическая полировка является достаточно надежным методом подготовки монокристаллических образцов для исследований, связанных с постоянством истинной поверхности.

Можно допустить, что различное поведение разнородных граней цинкового монокристалла в растворе, меченном радиоактивным изотопом обусловлено какими-то побочными причинами, как, например, различием в распределении примесей и дефектов кристаллической решетки на разных гранях, различием толщины и сплошности окисной пленки на них, разной

адсорбционной способностью граней и т. п. Но и в этом случае не умалется роль кристаллографического направления в исследуемых процессах, так как сами «побочные причины» являются функцией кристаллографического направления и различно проявляются на разных гранях именно из-за различия кристаллической структуры последних.

Казанский авиационный
институт

Поступило
10 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

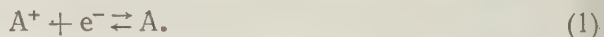
- ¹ Б. Н. Бушманов, Г. С. Воздвиженский, ДАН, **114**, 1046 (1957).
² Б. Н. Бушманов, Тр. Казанск. авиац. инст., **35**, 37 (1957). ³ Б. Н. Бушманов, Физ. мет. и металловед., **4**, 310 (1957). ⁴ Li Choh Hsien, I. Washborn, E. R. Parker, J. Metals, **5**, 1223 (1953). ⁵ A. Bearg, C. A. Winkler, Canad. J. Chem., **31**, 521 (1953). ⁶ H. Ehlers, Zs. f. Phys., **136**, 379 (1953). ⁷ A. T. Gwathmey, A. F. Benton, J. Chem. Phys., **8**, 9569 (1940). ⁸ J. Bardolle, J. Vennard, C. R., **239**, 706 (1954). ⁹ Т. Родин, Сборн. Катализ, исследование гетерогенных процессов, ИЛ, 1956, стр. 45. ¹⁰ Т. Кван, там же, стр. 314. ¹¹ T. N. Rhodin, J. Phys. Chem., **57**, 143 (1953). ¹² С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. В. Шехтер, ДАН, **100**, 487 (1955). ¹³ В. А. Дмитриев, Е. В. Ржевская, В. А. Христофоров, Изв. Казанск. фил. АН СССР, сер. хим., **4**, 115 (1957). ¹⁴ S. Yoshida, J. Phys. Soc. Japan, **11**, 129 (1956). ¹⁵ F. Bouillon, Y. Bouillon-Nysen, A. Delplainske, Bull. Soc. Chim. Belg., **65**, 245 (1956).

Ю. А. ВДОВИН, член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ и В. А. МЯМЛИН

ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОНТАКТА ЭЛЕКТРОЛИТ — ЭЛЕКТРОННЫЙ ПОЛУПРОВОДНИК

Введение. До настоящего времени граница раздела электролит — полупроводник недостаточно изучена как экспериментально, так и теоретически. Мы предприняли изучение этого контакта потому, что в этом случае имеются как существенно общие свойства, так и отличия по сравнению с контактами твердых фаз металл — полупроводник или полупроводник — полупроводник. Действительно, выпрямляющее действие контакта полупроводник — металл связано с возникновением в приконтактной области слоя, обедненного носителями тока. При различных направлениях тока этот слой обедняется или обогащается носителями, его сопротивление соответственно увеличивается или уменьшается. Все это имеет место и на изучаемом контакте, и поэтому здесь естественно должен наблюдаться эффект выпрямления. Кроме того, в этом случае возможность широко варьировать свойства электродной реакции и свойства электролита открывают перспективы подбора систем с различными требуемыми свойствами. Отметим также, что истинная поверхность контакта в данном случае намного превышает соответствующую поверхность при контакте твердых фаз.

В настоящей работе рассмотрен контакт электронного полупроводника с электролитом. При этом предполагалось (в отличие от работ ⁽¹⁾), что при пропускании тока идет окислительно-восстановительная реакция типа



Для простоты мы считали, что концентрация ионов у поверхности реакции достаточно велика и поставка их из объема раствора не является лимитирующей стадией реакции (1). Падением потенциала в электролите пренебрегали, что справедливо, если раствор содержит добавку индифферентного электролита достаточно большой концентрации.

Основные уравнения. Выпишем уравнения, связывающие ток, плотность заряда и электрическое поле в полупроводнике. Для тока имеем

$$j = eu \left(En + \frac{kT}{e} \frac{dn}{dx} \right) \quad (e > 0), \quad (2)$$

где u — подвижность электронов, n — их концентрация. Второе уравнение выберем в виде

$$\operatorname{div} E = - \frac{4\pi e}{\epsilon} \left(n - \frac{n_\infty^2}{n} \right); \quad (3)$$

здесь n_∞ — концентрация электронов в области, достаточно удаленной от контакта. Такой выбор плотности заряда ρ соответствует слабо ионизованному донорным уровням ⁽²⁾.

Систему уравнений (2) и (3) удобно переписать в безразмерном виде:

$$\frac{dz}{dt} - zy - \lambda = 0, \quad \frac{dy}{dt} = z - \frac{1}{z}. \quad (4)$$

Здесь введены обозначения: $\lambda = j/j_\lambda = j/kTun_\infty x$; $t = x\lambda$; $x = \sqrt{4\pi e^2 n_\infty / kT\epsilon}$; $z = n/n_\infty$; $\psi = e\phi/kT$; $y = d\psi/dt$.

Будем считать, что контакт расположен в плоскости $x = 0$. В области $x > 0$ расположен полупроводник, а при $x < 0$ — электролит.

В случае контакта металла с электролитом на границе раздела фаз, согласно теории замедленного разряда, плотность тока удовлетворяет условию ⁽³⁾

$$j = k_1 c_{\text{ион}} e^{-\alpha \Delta\psi} - k_2 e^{\beta \Delta\psi}, \quad (5)$$

которое может рассматриваться как граничное условие для уравнения переноса. Здесь $c_{\text{ион}}$ — концентрации реагирующих ионов непосредственно у поверхности электрода; $\Delta\psi$ — падение безразмерного потенциала в гельмгольцевой части двойного слоя; α, β, k_1, k_2 — постоянные, причем $\alpha < 1$, $\beta < 1$ и $\alpha + \beta = 1$.

В отличие от металла, в полупроводнике концентрация электронов может значительно меняться. Поэтому естественным обобщением формулы замедленного разряда может служить соотношение

$$j = k_1 n_k c_{\text{ион}} e^{-\alpha \Delta\psi} - k_2 e^{\beta \Delta\psi}, \quad (6)$$

где n_k — концентрация электронов у контакта.

Падение потенциала в гельмгольцевом слое представим в виде $\Delta\psi = \Delta\psi^0 + \Delta\psi'$, где $\Delta\psi^0$ — падение потенциала при наличии равновесия в системе ($j = 0$). При этом граничное условие (6) удобно записать в виде

$$j = j_0 \frac{z_k}{z_k^0} e^{-\alpha \Delta\psi'} - j_0 e^{\beta \Delta\psi'}. \quad (7)$$

Концентрацию ионов $c_{\text{ион}}$, в соответствии со сказанным выше, считаем постоянной. Здесь j_0 — ток обмена $j_0 = k_1 n_k^0 c_{\text{ион}} e^{-\alpha \Delta\psi^0} = k_2 e^{\beta \Delta\psi^0}$; z_k и z_k^0 — безразмерные концентрации электронов на контакте соответственно при токе, отличном от нуля, и при токе, равном нулю.

Для решения уравнения (4) удобно, аналогично ⁽⁴⁾, ввести вспомогательную функцию $q = \frac{1}{z} \frac{dz}{dt}$, для которой легко получить уравнение

$$q \frac{dq}{dz} - \frac{z-1/z}{z} + \frac{\lambda}{z^2} q = 0. \quad (8)$$

Рассмотрим сперва решение уравнения (8) для малых токов ($\lambda \ll 1$). Последнее требование не является жестким ограничением, так как j_λ меняется примерно от 0,1 до 10^3 а/см² в зависимости от величины подвижности u и концентрации n_∞ . Разлагая q в ряд по малым λ , получаем

$$q = \frac{1-z}{Vz} \sqrt{2} - 2\lambda \frac{1}{1-z} \left(1 - \frac{2}{3} \sqrt{z} - \frac{1}{3} \frac{1}{z} \right) + \dots \quad (9)$$

Из сравнения членов ряда в (9) видно, что фактически разложение справедливо при $\lambda \ll \sqrt{z}$. С помощью (9) легко найти связь между электрическим полем y и концентрацией z :

$$y = -\lambda/z + q(z). \quad (10)$$

Общее падение напряжения в гельмгольцевом слое и в полупроводнике за вычетом омического падения можно записать в виде

$$\phi = \Delta\psi + \int_0^\infty (y - y_\infty) dt. \quad (11)$$

Пользуясь (9) и (10), легко найдем, ограничиваясь линейными по λ членами:

$$\phi = \Delta\phi - \ln z_k - \lambda (\sqrt{2}/\sqrt{z_k} - \sqrt{2}). \quad (12)$$

Используя равенство индукций на границе гельмгольцева слоя и полу проводника и предполагая ход потенциала в гельмгольцевой области линейным, мы можем выразить $\Delta\phi$ через поле y_k , взятое на поверхности полу проводника. Тогда имеем

$$\Delta\phi = y_k t_0, \quad (13)$$

где $t_0 = \kappa d \varepsilon_1$, d и ε_1 — соответственно ширина и диэлектрическая постоянная гельмгольцевой области.

Используя (7), (9), (10), (12) и (13), можно получить вольт-амперную характеристику $\phi = \phi(j)$. Однако, поскольку уравнение (7) трудно разрешить относительно $\Delta\phi'$, мы выделим область малых токов $j \ll j_0 \ll j_\lambda$. В этом случае отклонение всех величин от их равновесных значений можно считать малым, и допустимо разложение в ряд по малому параметру j/j_0 . Вольт-амперная характеристика имеет вид

$$\phi = \phi_k - j/j_0 + 1/2 (j/j_0)^2. \quad (14)$$

При выводе формулы (14) считалось, что $j_0 \ll j_\lambda z_k^0/t_0$ и $t_0 \ll \sqrt{z_k^0}$. В (14) ϕ_k — контактная разность потенциалов при равновесии. Кроме того предполагается, что уже при равновесии приконтактная область обеднена электронами, т. е. что $z_k^0 < 1$.

Рассмотрим далее токи, текущие в запиорном направлении, т. е. исследуем случай, когда $j < 0$, $-j > j_0$. Это направление тока естественно называть запиорным, поскольку электроны двигаются от контакта и приэлектродный слой обедняется носителями. Ширина обедненного слоя увеличивается. В этом случае можно считать, что

$$\frac{z_k^0}{z_k^0} e^{-\alpha \Delta\phi'} \ll e^{\beta \Delta\phi'}. \quad (15)$$

Вольт-амперная характеристика соответственно имеет вид:

$$\phi = \Delta\phi^0 + \frac{1}{\beta} \ln \frac{-j}{j_0} - 2 \ln (\sqrt{2} \beta t_0) + 2 \ln \ln \frac{-j}{j_0} - \frac{2}{3} \frac{\lambda}{\beta t_0} \ln \frac{-j}{j_0}. \quad (16)$$

Условие $-\lambda \ll \sqrt{z}$ приводит к требованию $-\lambda \ll \beta t_0$. Поскольку $\beta t_0 \sim 10^{-3}$, последнее неравенство может существенно ограничить область применимости формулы (16).

Мы видим, что в этом случае изменение потенциала с током определяется в основном законом Тафеля, так как первый и третий члены — постоянные величины, а четвертый член представляет собой небольшую добавку к закону Тафеля.

Поскольку величина тока в формуле (16) ограничена соотношением $-\lambda \ll \beta t_0$, представляет интерес определить закон падения потенциала при больших токах. В этом случае q следует искать в виде ряда

$$q = \frac{1}{\lambda} \left(q_0 + \frac{q_2}{\lambda^2} + \frac{q_4}{\lambda^4} + \dots \right) \quad (17)$$

(такой вид решения выбирается потому, что при запиорном токе область обеднения расширяется и, соответственно, производная dz/dt в исходном уравнении (4) становится малой). Подставляя соотношения (17) в (8) и ограничиваясь членами $\sim 1/\lambda^2$, находим

$$q = \frac{1}{\lambda} (z^2 - 1) \left(1 - \frac{2z^2}{\lambda^2} \right). \quad (18)$$

легко показать, что разложение справедливо при $-\lambda \gg \sqrt{z}$. С помощью соотношения (18) легко получить вольт-амперную характеристику

$$\psi = \Delta\psi^0 - \frac{\lambda}{\beta t_0} \ln \frac{-j}{j_0} - \lambda \frac{\sqrt{z}}{\sqrt{z_k^0}} + \frac{1}{\beta} \ln \frac{-j}{j_0}. \quad (19)$$

при получении этой формулы считалось, что $\beta t_0 \ll -\lambda \leq 1$ и $(\beta t_0)^{2\beta-1}/(z_k^0)^\beta \ll j_\lambda/j_0$, кроме того в формуле (19) опущены члены порядка единицы или меньше. Из формулы (19) видно, что падение потенциала в этом случае существенно превышает изменение потенциала, даваемое законом Тафеля. Действительно, второй член существенно больше четвертого. Это связано тем, что у контакта образуется область, обедненная носителями тока, основное падение потенциала приходится на эту область.

Перейдем к пропускному направлению $j > 0$. Пользуясь при расчетах (9), (10), (12), (13), можно найти соотношение

$$\psi = \Delta\psi^0 - \ln \frac{j}{j_0} - \ln z_k^0, \quad (20)$$

которое справедливо при выполнении неравенств $j_0/z_k^0 < j \ll j_0/z_k^0 (\alpha t_0)^2$; $< j_\lambda$ ($z_k^0 < 1$).

Члены, малые по сравнению с единицей, в формуле (20) опускались. Легко заметить, что изменение падения сопротивления в этом случае носит характер закона Тафеля.

Для характеристики асимметрии вольт-амперной кривой интересно сравнивать падение потенциала при токе $\pm j$. Следует отметить, что, в соответствии с определением ψ (см. формулу (11)), эта величина не содержит себе омического падения напряжения, которое по величине равно $\lambda \kappa l$, где l — длина полупроводника в сантиметрах. Легко проверить, что при достаточно малых l ($l \sim 10^{-2}$ см) омическим падением потенциала можно пренебречь в случае запорного направления тока. В случае пропускного направления тока омическое падение напряжения играет основную роль при $\lambda \gg 1$.

Оценим отношение полного падения напряжения при запорном токе $V(-j)$ к $\Delta V(+j)$. Это легко сделать с помощью соотношений (19)

$$\frac{\Delta V(-j)}{\Delta V(+j)} = \frac{\ln(|j|/j_0)}{\beta t_0 \kappa l} = \frac{\ln(|j|/j_0) \cdot \varepsilon k T}{\beta \cdot 4 \pi e^2 n_\infty l d}. \quad (21)$$

Мы видим, что выпрямляющий эффект зависит как от электрохимической реакции, идущей на полупроводнике (коэффициент β и j_0), так и от свойств полупроводника (коэффициент n_∞). При $l = 10^{-2}$ см, $\kappa = 10^5 \text{ см}^{-1}$, $t_0 = 10^{-3}$, $(|j|/j_0) = 10$ и $\beta = 1/2$ это отношение равно $\Delta V(-j)/\Delta V(+j) = 20$. Так, рассмотренная система обладает при указанных условиях определенными выпрямляющими свойствами.

Результаты работы справедливы также в случае, когда при разных направлениях тока преобладающими являются разные реакции, например, при $j > 0$ идет реакция типа $A^+ + e^- \rightarrow A$, а при $j < 0$ реакция $B^- \rightarrow B + e^-$. В этом случае в результирующие формулы следует подставить константы, характеризующие соответствующие реакции. Отметим, что полученные результаты сразу же обобщаются на дырочный полупроводник.

Московский инженерно-физический институт

Поступило
27 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Вдовин, В. Г. Левич, В. А. Мямлин, Сборн. Некоторые вопросы теоретической физики, М., 1958. ² А. И. Губанов, Теория выпрямляющего действия электронных полупроводников, М., 1958. ³ А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. W. Schottky, Zs. f. Phys., 113, 367 (1939); W. Schottky, E. Spenke, Veröff. mens Werken, 18, 1 (1939).

Г. М. ЖАБРОВА, М. Д. СИНИЦЫНА
и член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ЭМАНАЦИОННОГО МЕТОДА К ИССЛЕДОВАНИЮ КАТАЛИЗАТОРОВ

ИЗУЧЕНИЕ ЭМАНИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ВО ВРЕМЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Непрерывное измерение эманлирующей способности при топахимических стадиях приготовления катализаторов перспективно для контроля за изменениями структуры образующегося катализатора.

Ранее нами ⁽¹⁾ было проведено исследование процессов разложения карбонатов и гидроокисей магния и цинка с использованием радия в качестве индицирующего элемента. Интересными объектами для исследования явились соединения магния (карбонат и гидроокись), дающие при термическом разложении окись магния, известную как катализатор процесса дегидрирования ⁽²⁾ и некоторых других ⁽³⁾.

Для указанных соединений была установлена линейная зависимость между коэффициентом эманлирования и величиной удельной поверхности при постоянной глубине разложения. Однако при работе с радием приходится прерывать топахимический процесс для отбора проб и накопления радона. От этого недостатка свободен эманлиционный метод, основанный на измерении торона, образующегося при последовательном радиохимическом превращении радиотория. Поэтому представляло интерес детально исследовать одну из изученных ранее систем с применением радиотория.

Гидроокись магния приготавливалась осаждением из растворов азотнокислого магния и щелочи с последующей тщательной отмывкой дитиллированной водой. В качестве источника эманлиции применялся азотнокислый раствор радиотория, содержащий 0,36 г ThO₂/мл. Для введения радиотория в образец использовался описанный Ягитчем ⁽⁴⁾ метод пропитки суспензии гидроокиси магния данным раствором с последующим выпариванием на водяной бане до концентриции осадка, удобной для таблетирования. Таблетки гидроокиси высушивались при температуре 100° и выдерживались в течение 25—30 дней для установления радиохимического равновесия.

Как известно ⁽⁵⁾, ион четырехвалентного тория осаждается из нитратов, хлоридов и других солей в виде осадка. Так как рН растворенной гидроокиси магния равно 10, то очевидно, что в данном случае имело место полное осаждение радиотория. Радиоторий прочно удерживался осадком гидроокиси магния и не удалялся при промывке водой.

Таблица 1

Зависимость эманлирующей способности и коэффициента эманлирования гидроокиси магния от количества введенного радиотория

Введен. радиоторий в г на 1 г Mg(OH) ₂	Эманлирующая способность в г на 1 г Mg(OH) ₂	Коэффициент эманлирования в %
3,4·10 ⁻⁴	0,52·10 ⁻⁴	15
1,8·10 ⁻³	1,89·10 ⁻⁴	10
6,2·10 ⁻³	8,33·10 ⁻⁴	13,4
1,6·10 ⁻²	2,1·10 ⁻³	13,2

гидроокиси уже при рН 3,51—3,60. Так как рН растворенной гидроокиси магния равно 10, то очевидно, что в данном случае имело место полное осаждение радиотория. Радиоторий прочно удерживался осадком гидроокиси магния и не удалялся при промывке водой.

Сопоставление эманлирующей способности образцов гидроокиси магния с различными количествами радиотория, введенного путем пропитки, показывает (см. табл. 1), что количество выделяющегося торона линейно растет с увеличением содержания радиотория, т. е. коэффициент эманирования практически постоянен при значительном изменении количества захваченного радиотория. Полученные данные согласуются с представлением о гомогенном распределении атомов радиотория, очевидно, в виде истинных и микрогетерогенных твердых растворов. Заметим, что при дегидратации

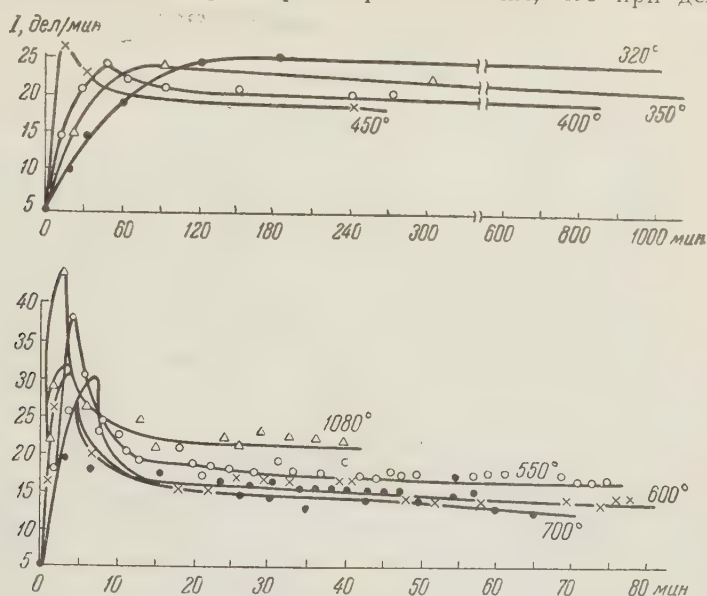


Рис. 1. Изменение эманлирующей способности по торону (выраженной в делениях электрометра в минуту) во время дегидратации гидроокиси магния при различных температурах

гидроокиси магния образование твердых растворов двуокиси тория в окиси магния тем более вероятно, что кристаллографические структуры обоих окислов близки.

Использование в качестве индицирующего элемента радиотория дало возможность изучать эманирование в потоке (⁶, ⁷) в процессе приготовления окисьмагниевого катализатора. Образец гидроокиси магния с введенным радиоторием помещался в кварцевый прибор, вставленный в электропечь, снабженную терморегулятором. При заданной температуре через образец пропускалась струя осушенного воздуха со скоростью, обеспечивающей максимальную активность выделяющегося торона при данной длине пути до электрометра (марки СГ-1М). Пары воды, образующиеся при дегидратации, вымораживались ловушкой, погруженной в охлаждающую смесь температурой -78° , после чего струя воздуха с тороном пропускалась через хлоркальциевые осушители. Электрометр предварительно калибровался по эталону радиотория при тех же условиях. Эманлирующая способность по торону, измеренная при температуре опыта, выражалась числом делений, которое проходила кварцевая нить прибора в минуту, и относилась к 1 г исходной гидроокиси магния. Глубина дегидратации определялась весовым методом. Удельная поверхность исходной гидроокиси магния, образцов гидроокиси магния на различных стадиях превращения и образцов окиси магния, полученных дегидратацией при той или иной заданной температуре, рассчитывалась из изотерм адсорбции *n*-гептана по Б. Э. Т.

Были сняты кинетические кривые изменения эманлирующей способности со временем в ходе дегидратации гидроокиси магния при температурах 20; 350; 400; 450; 550; 600; 700; 800 и 1080° (см. рис. 1). Параллельно через

определенные интервалы времени определялся процент превращения гидроокиси в окись.

Как следует из рис. 1, при температурах 320 и 350° наблюдается плавное увеличение эманулирующей способности во времени. В конце дегидратации происходит значительное замедление выделения торона, сопровождающееся (после 90% превращения) некоторым уменьшением коэффициента эманулирования. Плавный характер изменения радиоактивности со временем нарушается уже при температуре дегидратации 400° — появляется размытый максимум, соответствующий 75% превращения. При 450° имеется четкий выраженный максимум, соответствующий 70—80% превращения. При дальнейшем повышении температуры дегидратации максимум по радиоактивности делается все более и более острым, сдвигаясь в сторону меньших времен протекания процесса. Для температур выше 500° максимум мнимый, так как время достижения его соответствует времени нагрева образца до температуры опыта. Во всех случаях положение максимума соответствовало высоким процентам превращения гидроокиси в окись, и в начале процесса не наблюдалось ни максимумов, ни минимумов радиоактивности.

Характерный вид кинетических кривых изменения эманулирующей способности со временем при температуре опыта, по-видимому, обусловлен сочетанием дегидратации, приводящей к увеличению удельной поверхности с термическим спеканием, приводящим к ее уменьшению. Эти процессы характеризуются различной температурной и временной зависимостью, что обуславливает форму и характер кинетических кривых изменения эманулирующей способности, приведенных на рис. 1.

Наряду с измерениями эманулирующей способности гидроокиси магния при дегидратации были проведены измерения величины ее удельной поверхности на различных стадиях превращения. Для этого были поставлены специальные опыты с прерыванием процесса дегидратации, измерения коэффициента эманулирования при комнатной температуре и определение величины удельной поверхности изучаемых образцов. Так же как и в предыдущем исследовании ⁽¹⁾, где коэффициент эманулирования определялся по радону, при постоянной глубине превращения наблюдалась линейная зависимость между коэффициентом эманулирования по торону и величиной удельной поверхности.

Представляло интерес проследить за влиянием температуры дегидратации на взаимосвязь между коэффициентом эманулирования и величиной удельной поверхности при практически полном превращении гидроокиси в окись магния.

На рис. 2 представлены кривые изменения значений коэффициента эманулирования и величины удельной поверхности в зависимости от температуры дегидратации гидроокиси магния при постоянном превращении, равном 94—95%. Как следует из рисунка, эманулирующая способность образцов окиси магния, измеренная при комнатной температуре, и величины удельной поверхности увеличиваются с ростом температуры, проходят через максимум при температуре дегидратации, равной 450°, а затем падают. Это симбатное изменение обеих структурных характеристик твердого тела приводит к и линейной зависимости, что явствует из рис. 3. Отметим, что значения коэффициента эманулирования и величины удельной поверхности, полученные как для образцов гидроокиси магния на различной глубине дегидратации, так и для образцов окиси магния, приготовленных при разных температурах дегидратации гидроокиси магния, укладываются на одну прямую.

Более сложная зависимость наблюдается для коэффициента эманулирования измеренного при температуре топомического процесса. Этот коэффициент в интервале температур 320—600° изменяется симбатно удельной поверхности и эманулирующей способности, измеренной при комнатной температуре, причем численные значения обоих коэффициентов близки. Отклонения от этой зависимости начинаются при 700°, а при дальнейшем повышении температуры происходит резкое увеличение высокотемпературного коэф-

коэффициента эмансирования, антибатное уменьшению удельной поверхности и низкотемпературного коэффициента эмансирования.

Представляет интерес проанализировать возможные причины различия зависимости коэффициентов эмансирования от величины удельной поверхности и температуры дегидратации.

Линейную зависимость между коэффициентом эмансирования, измеренным при комнатной температуре, и удельной поверхностью, по-видимому, можно объяснить тем, что отвод образующегося торона происходит только от поверхностного слоя исследуемых образцов гидроокиси и окиси магния,

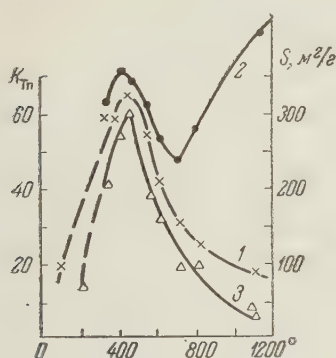


Рис. 2. Изменение коэффициентов эмансирования по торону, измеренных при комнатной температуре (1) и при температуре опыта (2), и величины удельной поверхности (3) в зависимости от температуры дегидратации гидроокиси магния

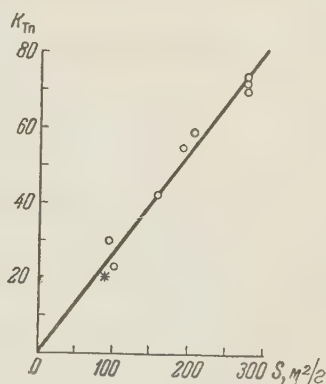


Рис. 3. Зависимость коэффициента эмансирования по торону, измеренного при комнатной температуре, от величины удельной поверхности образцов окиси магния, полученных дегидратацией при различной температуре. Звездочка относится к гидроокиси магния

причем характер распределения индицирующих атомов радиотория в образцах более или менее одинаков. Аналогичный тип отвода торона имеет место в интервале температур $320\text{--}600^\circ$. При более высокой температуре (начиная с 700°) механизм отвода торона изменяется. Очевидно, в отводе торона начинает участвовать не только поверхность, но и объем вследствие увеличения подвижности атомов кристаллической решетки. С дальнейшим повышением температуры подвижность атомов решетки и разрыхление структуры все более усиливаются, что вызывает резкое увеличение эмансирующей способности. Так, при температуре 1080° коэффициент эмансирования достигает 81%, т. е. имеет место отвод почти всего торона, образующегося в данном образце. Интересно, что температура, соответствующая началу изменения характера выделения торона, связанного с появлением подвижности атомов кристаллической решетки окиси магния, намного ниже тамановской температуры начала спекания.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
24 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. М. Жаброва, М. Д. Синицына, С. З. Рогинский, ДАН, 117, № 2, 255 (1957).
- ² А. М. Рубинштейн, Б. А. Захаров, Н. А. Прибыткова, В. А. Афанасьев, ДАН, 102, № 6, 1134 (1955); 103, № 1, 83 (1955).
- ³ S. A. Ballard, H. D. Fench, D. E. Winkler, Хим. и химич. технол., 12, 103 (1957).
- ⁴ R. Jagitsch, Zs. phys. Chem., B, 181, 215 (1937).
- ⁵ Gmelins Handbuch d. anorg. Chem., 44, Thorium und Isotope, 1955.
- ⁶ Сборн. практ. работ по радиохимии, под ред. И. Е. Старика, А. Н. Мурина, А. П. Ратнера, Л., 1956.
- ⁷ H. Kaiser, Zs. Elektrochem., B, 58, № 8, 601 (1954).

А. Ф. КОРЕЦКИЙ и А. Б. ТАУБМАН

ОБ ЭМУЛЬГИРУЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
ТВЕРДЫХ ТЕЛ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 27 VIII 1958)

Среди твердых эмульгаторов, применяемых для получения технических эмульсий, особое положение занимают бентонитовые глины, водные суспензии которых вследствие гидрофильности частиц в результате их пептизации обладают очень высокой дисперсностью и способностью к структурообразованию.

Однако и с помощью бентонита в отсутствие адсорбционных слоев основных металлических мыл особого состава устойчивые эмульсии чистого углеводородного масла, как это было нами показано ⁽¹⁾, могут быть получены лишь при значительном содержании в системе твердой фазы (не менее 4%), обеспечивающем образование объемной гидрофильной коагуляционной структуры. При наличии указанных адсорбционных слоев с высокими структурно-механическими свойствами необходимая для прочной стабилизации концентрация твердого эмульгатора резко снижается, соответствующая уже одночастичному покрытию капель ⁽²⁾.

С другими гидрофильными порошками, не способными к образованию в воде гидрофильных коагуляционных структур, устойчивое эмульгирование в тех же условиях, т. е. в отсутствие основных мыл, тем более может быть осуществлено только при достаточно большом содержании твердой фазы, которое отвечает возникновению на поверхности капель защитного многослойного покрытия с рыхлой упаковкой твердых частиц или структурной сетки. Такой сеткой в этом случае, очевидно, может явиться уже гидрофобная коагуляционная структура, образованная частицами гидрофильного эмульгатора, поверхность которых гидрофобизирована ориентированными адсорбционными слоями.

Концентрированные 50% эмульсии очищенного силикагелем неполярного вазелинового масла и масла с гидрофобизирующими добавками поверхностно-активных веществ (жирные кислоты, спирты и амины) получались, как и ранее ⁽¹⁾, энергичным механическим встряхиванием в присутствии твердых эмульгаторов, в качестве которых были применены чистые реактивные образцы карбоната кальция, двуокиси титана и двуокиси кремния. Дисперсность порошков на 75—80% соответствовала размерам частиц менее 3 м.

Их выбор определялся тем, что в ряду CaCO_3 — TiO_2 — SiO_2 , в соответствии с ослаблением основных и усилением кислых свойств у этих минеральных тел, их склонность к хемоадсорбционному взаимодействию с добавками поверхностно-активных веществ масляной фазы оказывается резко различной. Это взаимодействие осуществлялось в процессе образования эмульсии при контакте капель масла с частицами эмульгатора.

Стабильность эмульсии оценивалась по времени, необходимому для их частичного разрушения и выделения половины эмульгированного масла в свободном виде. Устойчивыми считались эмульсии, которые не разрушались в течение 2 суток (на рис. 1 и 2 обозначено знаком ∞).

Как видно из кривых устойчивость τ — концентрация эмульгатора $C_{тв}$ на рис. 1, различные по молекулярной природе высокодисперсные астицы образуют устойчивые эмульсии при сильно отличных друг от друга концентрациях твердой фазы. Эти различия связаны как с естественной неоднородностью (мозаичностью) поверхности частиц в отношении избирательного смачивания отдельными ее частками обеими фазами эмульсии, так и с возможностью возникновения в эмульсионной системе гидрофобной коагуляционной структуры.

Ничтожных, часто не определяемых аналитическим путем загрязнений кислого характера, по-видимому, всегда имеющихся даже в очищенном глицериновом масле, оказывается достаточно, чтобы образовать на поверхности частиц CaCO_3 легко реагирующее с ними по «кальциевым» участкам хемоадсорбционное гидрофобное покрытие — адсорбционный слой Ca -мыла, необходимый для последующего структурообразования. При этом условии при относительно высоком $C_{тв}$ (не менее 2,5%) образуется устойчивая эмульсия типа I/V (кривая 1). Двуокиси титана, значительно слабее взаимодействующей с олеиновой кислотой*, для устойчивой стабилизации эмульсий требуется уже не менее 15% (кривая 2). Ход кривых вместе с тем показывает, что даже незначительное снижение $C_{тв}$ по сравнению с указанными ее значениями ведет к резкому падению устойчивости (например, для CaCO_3 при $C_{тв} = 2,5\%$ величина $\tau > 48$ час., а при $C_{тв} = 2,0\%$ величина τ равна только 2 час.). Наконец, инертная по отношению к соединениям кислого характера двуокись кремния вообще не образует эмульсий независимо от ее содержания в системе (кривая 3).

Зависимость эмульгирующих действий от содержания гидрофобизирующих, специально введенных в масляную фазу добавок, представленная на рис. 2, наглядно подтверждает сказанное. (Эти эмульсии получены с 2% содержаниями эмульгаторов, при которых эмульгирование, в соответствии с данными рис. 1, в отсутствие добавок не происходит). Как и следовало ожидать, SiO_2 ни при каких концентрациях олеиновой кислоты не приобретает эмульгирующей способности (кривая 1), а TiO_2 резко усиливает ее с увеличением концентраций кислоты, обнаруживая оптимум действия (при $C_{опт} \approx 10^{-2} - 10^{-1}\%$), за которым чрезмерная гидрофобизация поверхности вызывает снижение устойчивости эмульсий и далее обращение их в результате перехода частиц из водной фазы в масляную (кривая 2).

Таким образом, за счет упрочнения структуры, образуемой оптимально гидрофобизированными частицами эмульгатора, необходимое для стойкого эмульгирования содержание твердой фазы может быть значительно снижено с переходом от рыхлого многослойного покрытия на поверхности капли к разреженному, но уже структурированному защитному поверхностному слою.

* В технологии масляных лаков и красок хорошо известно явление «меления» титановых белил, заключающееся в постепенном выделении из высохшего красочного покрытия свободного пигмента вследствие малой прочности мыла, образованного TiO_2 с жирными кислотами масла (3).

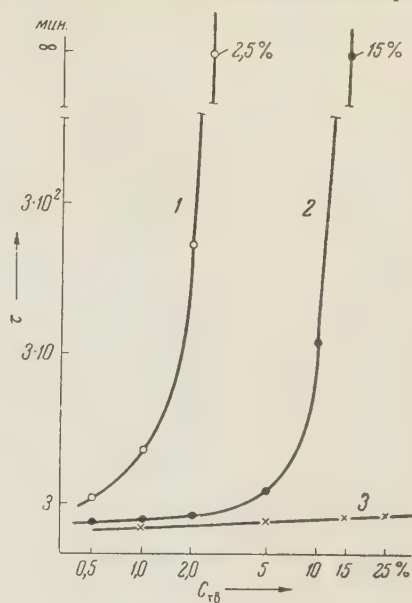


Рис. 1 Зависимость устойчивости эмульсий вазелинового масла от концентрации твердого эмульгатора. 1 — CaCO_3 ; 2 — TiO_2 ; 3 — SiO_2

Аналогичное влияние гидрофобизация частиц эмульгатора оказыва-
и на карбонат кальция (кривая 3), но вследствие его высокой реакционной
способностью оптимум действия олеиновой кислоты обнаруживается при
значительно меньших ее концентрациях ($C_{\text{опт}} \approx 10^{-3}\%$). При замене олео-
новой кислоты нониловой (кривая 4), вследствие более слабой гидрофобиза-
ции и, как следствие этого, меньшей

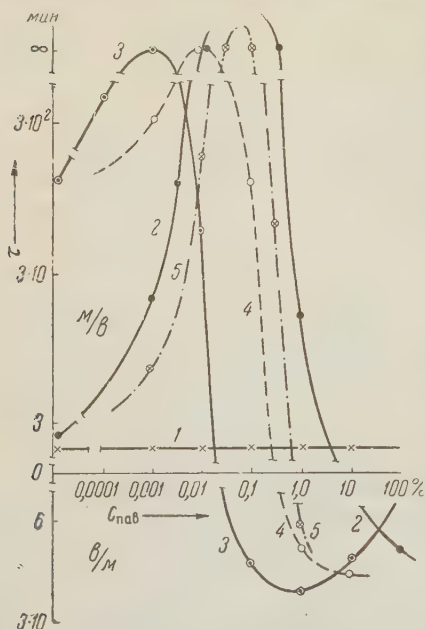


Рис. 2. Устойчивость эмульсий в зависи-
мости от природы эмульгатора и содер-
жания поверхностно-активных веществ—
гидрофобизаторов в масляной фазе.
1 — SiO_2 , ПАВ — олеиновая кислота;
2 — TiO_2 , ПАВ — олеиновая кислота;
3 — CaCO_3 , ПАВ — олеиновая кислота;
4 — CaCO_3 , ПАВ — нониловая кислота;
5 — SiO_2 , ПАВ — октадециламин

частиц. Такого рода вторичная «наведенная» мозаичность характеризуется пре-
дельно большими различиями в молекулярной природе (и по избирательно-
смачиванию обеими фазами эмульсии) отдельных участков поверхности
и может быть создана частичным покрытием ее гидрофобизирующими хе-
мическими адсорбционными слоями поверхностно-активных веществ, необратимо
закрепленными на ней ковалентными связями (6).

При оптимальном балансе в распределении на поверхности частиц
гидро- и олеофильных участков (в присутствии масла) образуются устойчи-
вые эмульсии с защитными покрытиями в виде гидрофобных коагуляцион-
ных структур (6). Эти структуры образуются в результате возникнове-
ния в эмульсионной системе прочных связей не только между частицами и ка-
плями, но и между частицами эмульгатора со стороны водной среды эмульс-

Возможность образования таких структур за счет содержащихся в т-
вердых маслах загрязнений кислого характера многими авторами
не учитывалась, что и приводило их к неправильному истолкованию механиз-
ма эмульгирования твердыми эмульгаторами лишь как явления прилипания
одного слоя частиц к поверхности капли — среда за счет сил смачива-
ния (7-10). При этом странным образом не учитывалось также, что применяемые
концентрации эмульгатора во много раз превышали то их содержание,
которое необходимо для образования одночастичного покрытия капель мас-
ляной фазы. Для сравнения можно указать, что по нашим данным для
такого покрытия, например с порошком CaCO_3 обычной дисперсности, т

прочности образующейся структуры
оптимум эмульгирования, естественно
смещается в сторону больших концен-
траций добавки кислоты ($C_{\text{опт}} \approx 10^{-2}\%$).
В полном согласии с этими результатами
находится возможность «активировать»
инертную двуокись кремния добавками
основного характера. Как видно из
рис. 2, 5, масло, содержащее смесь
олеиновой кислоты и октадециламина, сто-
итко эмульгируется SiO_2 вследствие того,
что на ее поверхности в этом случае со-
здаются гидрофобное хемоадсорбционное
покрытие (4).

С другой стороны, следует указать,
что цетиловый спирт, образующий только
обратимо связанные, не закрепленные
на твердой поверхности адсорбционные
слои, не оказывал никакого влияния
на эмульгирующее действие исследова-
нных нами порошков.

Все сказанное показывает, что силь-
ная стабилизация, необходимая для по-
лучения устойчивых, длительно суще-
ствующих эмульсий типа м/в с помощью
малых количеств твердых гидрофильных
эмульгаторов, может быть осуществлена
только путем резкого усиления природ-
ной слабо выраженной мозаичности по-
верхности кристаллической решетки

уется по порядку величин 2,5—3% твердой фазы по отношению к маслу, тогда как обычно в этих работах использовали концентрации твердой фазы порядка 25—35% (⁹,¹⁰).

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
27 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Б. Таубман, А. Ф. Корецкий, ДАН, 120, № 1, 126 (1958). ² А. Б. Таубман, А. Ф. Корецкий, Колл. журн., 20, № 5, 676 (1958). ³ W. Harkins, H. Ryan, W. Hays, Ind. and Eng. Chem., 24, 1288 (1932); 36, 86 (1932). ⁴ А. В. Киселев, Сборн. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, М., 1957, стр. 90; ДАН, 106, № 6, 1046 (1956). ⁵ П. А. Ребиндер, М. Е. Липец, М. И. Римская, А. Б. Таубман, Физико-химия флотационных процессов, 1933; П. А. Ребиндер, Изв. АН СССР, ОМОН, 5, 705 (1936). ⁶ П. А. Ребиндер, Тр. 3-й Всесоюз. конф. по коллоидной химии, 1956, стр. 7; P. Rehbinder, Disc. Farad. Soc., 18, 151 (1954). ⁷ W. Ramsden, Proc. Roy. Soc., 72, 156 (1903); W. Ramsden, K. Brook, Nature, 112, 671 (1923); В. Клейтон, Эмульсии, их теория и технические применения, ИЛ, 1950, стр. 366; U. Pickering, J. Chem. Soc., 91, 2010 (1907). ⁸ P. Finkle, H. C. Draper, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 45, 2780 (1923); L. N. Mukerjee, S. N. Srivastava, Koll. Zs., 147, 146 (1956); 149, 35 (1956); 150, 144 (1957). ⁹ Д. Л. Талмуд, С. Д. Суховольская, ЖФХ, 2, в. 1, 1 (1931). ¹⁰ J. H. Schulman, J. Leja, Trans. Farad. Soc., 50, 598 (1954)

А. Г. МЕРЖАНОВ и Ф. И. ДУБОВИЦКИЙ

О ТЕОРИИ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВВ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 9 IX 1958)

Удаление газообразных продуктов, образующихся при распаде взрывчатых веществ, из зоны реакции оказывает существенное влияние как на формально-кинетические закономерности протекания реакции, так и на тепловой баланс при неизотермическом разложении. Благодаря этому тепловой взрыв конденсированных вв в большинстве случаев не может быть описан существующей теорией, разработанной Н. Н. Семеновым⁽¹⁾, Д. А. Франк-Каменецким⁽²⁾ и О. М. Тодесом⁽³⁾ применительно к газовым системам.

В настоящей работе мы рассмотрим более общую теорию, учитывающую удаление части образовавшихся при реакции продуктов из реакционного объема и позволяющую для вв, находящихся в жидком состоянии, рассчитать все основные характеристики теплового взрыва: критическое условие глубины предвзрывного разложения и период индукции.

Введем обозначения: V — реакционный объем; V_0 — начальное значение реакционного объема; m — масса вещества; m_0 — начальное значение массы; d — диаметр заряда (см); l — начальное значение высоты заряда (см); T — средняя температура вещества (град.); T_0 — температура окружающей среды (град.); t — время (сек.); Q — тепловой эффект реакции (кал/см³); E — энергия активации (кал/моль); k_0 — предэкспонент (1/сек); λ — теплопроводность (кал/см·сек·град); c — удельная теплоемкость (кал/г·град); ρ — плотность (г/см³); η — глубина превращения; θ — безразмерный разогрев; τ — безразмерное время.

Будем считать процесс удаления газообразных продуктов из реакционного объема квазиравновесным. Это справедливо при малых скоростях газовыделения, когда время выхода газообразных продуктов намного меньше времени реакции. Для веществ, практически не разлагающихся при температуре плавления, всегда существует интервал температур, в котором такой режим имеет место.

В условиях квазиравновесного режима реакционный объем можно рассматривать как однородную, не перемешиваемую пузырьками выходящих газов жидкость, а относительное изменение объема в процессе разложения принять пропорциональным глубине превращения $\frac{V_0 - V}{V_0} = \mu \eta$. Коэффициент пропорциональности μ в большинстве случаев является константой вещества. Для газовых систем $\mu = 0$. Для большинства конденсированных вв μ близко к единице.

Удаление газообразной части продуктов из реакционного объема следует учитывать как в выражении для скорости тепловыделения (из-за уменьшения доли исходного вещества в единице объема), так и в выражении для скорости теплоотвода (за счет уменьшения геометрических размеров).

Скорость тепловыделения в единице объема равна $\frac{Q}{1 - \mu \eta} \frac{d\eta}{dt}$. В предельном случае $\mu = 1$ (все продукты газообразны) в зоне реакции находится

лько исходное вещество и в выражение для теплоприхода входит удельная скорость разложения.

Скорость теплоотвода, рассчитанная на единицу объема, для вертикального цилиндра* при кондуктивной теплопередаче, согласно Франк-Каменецкому, равна

$$4e \left[2,00 + 0,21 \left(\frac{d}{l} \right)^2 \frac{1}{(1 - \mu\eta)^2} \right] \frac{\lambda}{d^2} (T - T_0).$$

теплообменом на верхнем торце цилиндра пренебрегаем.

Таким образом, система уравнений, описывающая тепловой взрыв, в нашем случае имеет вид **

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{e^{\theta} \varphi(\eta)}{1 - \mu\eta} - \frac{1}{x_{\infty}} \left[1 + \frac{1}{v^2 (1 - \mu\eta)^2} \right] \theta, \quad (1)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = e^{\theta} \varphi(\eta). \quad (2)$$

Начальные условия: $\tau = 0$, $\theta = 0$, $\eta = 0$;

$$\eta = \frac{1}{\mu} \left(1 - \frac{m}{m_0} \right); \quad x_{\infty} = \frac{1}{8e} \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} d^2 k_0 e^{-E/RT_0};$$

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0); \quad v = 3,08 \frac{l}{d}; \quad \tau = k_0 e^{-E/RT_0} t; \quad \gamma = \frac{c_p}{Q} \frac{RT_0^2}{E};$$

$\varphi(\eta)$ — функция, выражающая закон протекания реакции в изотермических условиях.

Учет газовыделения привел к тому, что в систему уравнений вошел новый параметр μ . Кроме того параметры x_{∞} и v , которые для газовых реакций входили в систему в одной комбинации $\frac{1}{x} = \frac{1}{x_{\infty}} \left(1 + \frac{1}{v^2} \right)$, теперь входят отдельно.

Удаление газообразных продуктов разложения из реакционного объема существенно влияет на тепловой взрыв в тех случаях, когда глубина предвзрывной реакции сравнительно велика. Для реакций с нормальной кинетикой взрыв наступает на малых глубинах превращения, и изменение реакционного объема следует учитывать, в основном, при вычислении поразки на выгорание за период индукции. Наибольший интерес с точки зрения данной теории представляют самоускоряющиеся в изотермических условиях реакции.

Рассмотрим простейший и в то же время наиболее распространенный случай — автокаталитические реакции 1-го порядка. Как было показано ранее ⁽⁴⁾, для автокатализа конечными конденсированными продуктами при разложении в жидкой фазе

$$\varphi(\eta) = \left(\eta_0 + \frac{\eta}{1 - \mu\eta} \right) (1 - \eta),$$

где η_0 — критерий автокаталитичности. В результате решения квазистационарной ⁽⁵⁾ системы уравнений получены выражения:

критическое условие

$$\frac{1}{x_{\infty}} = \frac{1 - \mu\eta_0}{2\mu^2} \left\{ \sqrt{\left[1 + \frac{v^2}{(1 - \mu\eta_0)^2} \right] [1 + (1 - \mu)^2 v^2]} - \left(1 + \frac{1 - \mu}{1 - \mu\eta_0} v^2 \right) \right\}; \quad (3)$$

* Вертикальный цилиндр наиболее удобен для рассмотрения, так как в этом случае величина заряда в процессе разложения не искажается, а изменение геометрических размеров (высоты цилиндра) легко учесть математически.

** Система записана в безразмерном виде в обычных для тепловой теории приближениях и допущениях.

глубина предвзрывного разложения

$$\eta_{\text{взр}} = \frac{1 + \frac{2\mu}{e\kappa_{\infty}} - \eta_0(1+\mu) - \sqrt{\left[\frac{1+(1-\mu)(1-\mu\eta_0)}{\mu}\right]^2 - 4\left(1 + \frac{\mu^2}{e\kappa_{\infty}} - \mu\eta_0\right)\left(\frac{1-\mu}{\mu^2} + \frac{1}{e\kappa_{\infty}}\right)}}{2\left(1 + \frac{\mu^2}{e\kappa_{\infty}} - \mu\eta_0\right)}$$

период индукции

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{1}{2\mu} \int_{\theta_0}^1 \frac{[a + \sqrt{a^2 - 4\mu^4 F(\theta) \Phi(\theta)}] (1-\theta) e^{-\theta}}{\theta F(\theta) \sqrt{a^2 - 4\mu^4 F(\theta) \Phi(\theta)}} d\theta,$$

где

$$a = [1 + (1-\mu)(1-\mu\eta_0)]\nu, \quad F(\theta) = \frac{1-\mu\eta_0}{\mu^2} + \frac{1}{\kappa_{\infty}} \theta e^{-\theta},$$

$$\Phi(\theta) = \frac{1-\mu}{\mu^2} \nu^2 + \frac{1}{\kappa_{\infty}} \theta e^{-\theta};$$

θ_0 находится из выражения $\theta_0 e^{-\theta_0} = \kappa\eta_0$.

Анализ уравнений (1) — (2) и формул (3) — (5) показывает, что для конденсированных в значения величин $\eta_{\text{взр}}$ и $\tau_{\text{инд}}$ на взрывном пределе зависят от параметра ν , характеризующего условия проведения опыта. Такая зависимость есть следствие увеличения эффективного коэффициента теплоотдачи в процессе разложения и для газовых систем не имеет места.

В случае автокатализа конечными газообразными продуктами при разложении в замкнутом сосуде $\varphi(\eta) = (\eta_0 + \eta)(1 - \eta)$. Критическое ус

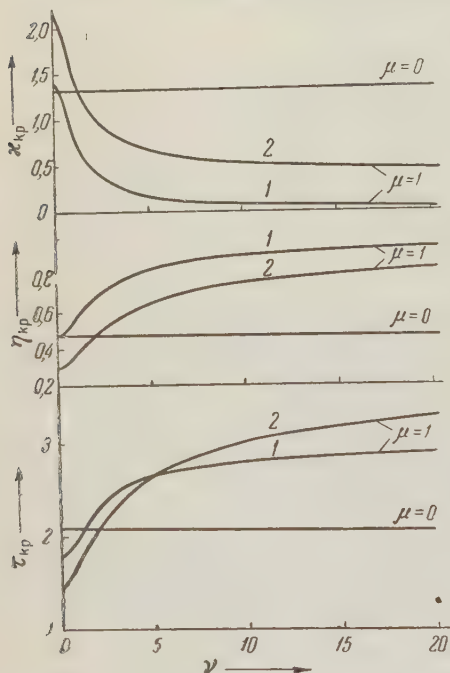


Рис. 1. Зависимости критического условия разложения от глубины предвзрывного разложения в критических условиях $\eta_{\text{кр}}$ и периода индукции $\tau_{\text{кр}}$ от параметра ν при $\eta_0 = 0,05$. 1 — автокатализ конечными конденсированными продуктами разложения; 2 — газовыми

ловие (в параметрической форме) имеет вид

$$\frac{1}{e\kappa_{\infty}} = \frac{2[1 + \mu(1 - \eta_0)]\eta_{\text{кр}} - 3\mu\eta_{\text{кр}}^2 - [1 - \eta_0(1 + \mu)]}{2\mu(1 - \mu\eta_{\text{кр}})},$$

$$\nu^2 = \frac{2[1 + \mu(1 - \eta_0)]\eta_{\text{кр}} - 3\mu\eta_{\text{кр}}^2 - [1 - \eta_0(1 + \mu)]}{(1 - \mu\eta_{\text{кр}})^2 [\mu\eta_{\text{кр}}^2 - 2\eta_{\text{кр}} - \eta_0(1 - \mu) + 1]}.$$

Глубина предвзрывного разложения и период индукции легко рассчитываются численно.

Некоторые характеристики теплового взрыва могут быть получены в рамках стационарной теории Франк-Каменецкого. Рассматривая величины δ как функции глубины превращения:

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} \frac{d^2}{4} k_0 e^{-E/RT_0} \frac{\varphi(\eta)}{1-\mu\eta}, \quad \delta_{кр} = 2,00 + 0,21 \left(\frac{d}{l}\right)^2 \frac{1}{(1-\mu\eta)^2},$$

из условия $\delta = \delta_{кр}$ можно найти выражения для взрывного предела и глубины предвзрывного разложения. Применение теории Франк-Каменецкого сложным процессам возможно только в тех случаях, когда время протекания процесса намного больше времени развития самого взрыва.

При конвективной теплопередаче (этот случай легко осуществить интенсивным перемешиванием вещества) уравнение теплового баланса имеет вид

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = \frac{e^{\theta} \varphi(\eta)}{1-\mu\eta} - \frac{1}{\kappa_{\infty}} \left[1 + \frac{1}{\nu' (1-\mu\eta)} \right] \theta;$$

где

$$\kappa'_{\infty} = \frac{1}{4} \frac{Q}{\alpha} d \frac{E}{RT_0^2} k_0 e^{-E/RT_0}, \quad \nu' = 4 \frac{l}{d},$$

— коэффициент теплопередачи от внутренней поверхности стенки сосуда окружающей среду.

Выражения для характеристик теплового взрыва могут быть получены из решения квазистационарной системы.

На рис. 1 приведены результаты некоторых расчетов.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
4 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

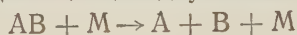
¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934. ² Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 13, 738 (1939). ³ О. М. Годес, ЖФХ, 13, 868 (1939); 13, 1594 (1939); 4, 1026 (1940). ⁴ Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис, А. Г. Мержанов, ДАН, 121, 668 (1958). ⁵ А. Г. Мержанов, Ф. И. Дубовицкий, ДАН, 20, 1068 (1958).

Е. Е. НИКИТИН и Н. Д. СОКОЛОВ

О СООТНОШЕНИИ МЕЖДУ КОНСТАНТАМИ СКОРОСТИ
ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
ПРИ НАЛИЧИИ И ПРИ ОТСУТСТВИИ РАВНОВЕСИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 7 VIII 1958)

Процесс термической диссоциации двухатомных молекул



рассматривали Райс (^{1, 2}) и Карери (³⁻⁵). Последний, основываясь на простой теории столкновений (⁶), исходил из предположения, что диссоциация молекулы может происходить путем прямого перехода с нижних колебательных уровней связанного состояния в диссоциированное состояние. Теоретические расчеты, подтверждаемые прямыми экспериментами (см., например (⁷)), показывают, однако, что при молекулярных столкновениях с заметной вероятностью передается энергия, малая по сравнению с энергией диссоциации.

Райс в своих расчетах (^{1, 2}) исходил из правильного предположения, что переход молекул в область непрерывных энергий происходит с верхних колебательных уровней, однако он не учитывал нарушения больцмановского распределения молекул по колебательным состояниям. Именно в этом нарушении заключается особенность процессов термической диссоциации двухатомных молекул (¹⁵).

Нарушение больцмановского распределения по колебательным состояниям распадающейся молекулы приводит к уменьшению заселенности колебательных уровней вблизи границы диссоциации. Это связано с тем, что скорость перехода сильно колебательно возбужденных молекул в состояния с непрерывным спектром энергии значительно больше скорости подачи молекул к границе диссоциации; нарушение больцмановского распределения увеличивается в результате уменьшения колебательных квантов вблизи границы диссоциации. При этом константа распада определяется скоростью подачи колебательно возбужденных молекул к верхним колебательным уровням. В связи с этим следует ожидать, что кинетика реакции термического распада и рекомбинации не будет подчиняться обычному кинетическому уравнению,

$$\frac{d}{dt}[AB] = -k_d[AB][M] + k_r[A][B][M], \quad (1)$$

где k_d и k_r — константы, определяемые соответственно из уравнений

$$k_d = -\frac{d}{dt}[AB]_i/[AB][M], \quad k_r = \frac{d}{dt}[AB]/[A][B][M], \quad (1a)$$

отвечающих начальным стадиям реакций диссоциации и рекомбинации.

Поскольку диссоциация представляет собой многостадийный процесс, кинетика распада и рекомбинации должны описываться следующей системой уравнений (для простоты полагаем $[M] = 1$)

$$\frac{d}{dt}x_n = -\sum_k P_{nk}x_n + \sum_k P_{kn}x_k. \quad (2)$$

Здесь x_n обозначает функцию распределения, т. е. заселенность n -го уровня энергии системы АВ, а P_{kn} — вероятности вращательных и колебательных переходов $k \rightarrow n$ молекулы АВ. Суммы в выражении (2) включают также состояния непрерывной области спектра, для которой под суммированием по n следует понимать интегрирование по энергии E , причем в этом случае $x_n \equiv x(E) dE$ и $P_{kn} \equiv P_{kE}$. При условии, когда $[AB] \ll [M]$, взаимодействием молекул АВ между собой можно пренебречь, вследствие чего в той части суммы, которая соответствует колебательным и вращательным переходам и диссоциации молекулы АВ, величины P_{kn} и P_{kE} не зависят от x_n и $x(E)$. В то же время при рекомбинации существенно взаимодействие именно рекомбинирующих атомов, что приводит к линейной зависимости вероятностей P_{En} , соответствующих рекомбинации, от $x(E)$ и к квадратичной зависимости скорости рекомбинации от концентрации атомов. Рассмотрим простейший случай, когда при $[AB] \ll [M]$ концентрации $A]_0$ и $B]_0$ поддерживаются постоянными. При этом система уравнений (2) становится линейной и может быть переписана в виде

$$\frac{d}{dt} \hat{X} = \hat{B} \hat{X} + \hat{C} [A]_0 [B]_0, \quad (3)$$

где единственный столбец матрицы \hat{X} составлен из компонент функции распределения x_n , а матрицы \hat{B} и \hat{C} описывают последовательный распад и рекомбинацию соответственно. Общее решение (3) имеет вид:

$$\hat{X} = \sum_{\mu} a(\mu) \hat{L}(\mu) \exp(-\mu t) + \hat{X}_0, \quad (4)$$

где μ — собственные значения матрицы $-\hat{B}$ ($\mu > 0$); $\hat{L}(\mu)$ — матрицы, составленные из компонент собственных векторов матрицы $-\hat{B}$, соответствующих собственным значениям μ ; $a(\mu)$ — произвольные множители, определяемые начальными условиями, и \hat{X}_0 — частное решение неоднородного уравнения (3).

Первое собственное значение μ_0 матрицы $-\hat{B}$ соответствует константе скорости распада и при отсутствии рекомбинации определяется выражением (8)

$$\mu_0 = -\frac{d}{dt} [AB] / [AB]. \quad (5)$$

При этих же условиях (отсутствие рекомбинации) μ_0 , очевидно, совпадает с величиной k_d , определяемой уравнением (1a). Второе собственное значение μ_1 матрицы $-\hat{B}$ приблизительно равно скорости релаксации колебательной энергии молекулы АВ, причем выполняется неравенство $\mu_0 \ll \mu_1$, ^{8, 9}). Если время наблюдения t значительно превосходит время колебательной релаксации, т. е. $t \gg 1/\mu_1$, то из (4) следует экспоненциальное затухание функции распределения, что соответствует распаду. Так как время релаксации для поступательного движения меньше времени колебательной релаксации, то при указанном условии распределение атомов А и В по энергиям можно считать равновесным. Тогда очевидно, что решением уравнения

$$\hat{B} \hat{X}_0 + \hat{C} [A]_0 [B]_0 = 0 \quad (6)$$

будет равновесная функция распределения

$$x_n^{(0)} = N \exp(-E_n/kT). \quad (7)$$

Найдем теперь величину постоянной N . Обычно постулируется, что уравнение (1) справедливо при всех значениях концентраций $[AB]$, $[A]$ и $[B]$, в частности, при равновесии $\left(\frac{d}{dt} [AB] = 0\right)$. Однако нет никаких ос-

пований считать, что величины k_d и k_r в условиях равновесия будут иметь те же значения, что и в начальных стадиях реакций диссоциации и рекомбинации, когда справедливы равенства (1а). Поэтому в общем случае следует ввести равновесные значения констант скоростей диссоциации $k_d^{(0)}$ и рекомбинации $k_r^{(0)}$, связанные с константой равновесия K соотношением

$$\frac{[A]_0 [B]_0}{[AB]_0} \equiv K = \frac{k_d^{(0)}}{k_r^{(0)}}. \quad (8)$$

Подставляя (7) в (8) и учитывая, что $[AB]_0 = \Sigma x_n^{(0)}$, находим постоянный множитель в выражении (7):

$$N = \frac{k_r^{(0)}}{k_d^{(0)}} Q^{-1}, \quad (9)$$

где Q — статистическая сумма молекулы АВ.

Таким образом, при $t \gg 1/\mu_1$ кинетика термического распада и рекомбинации описывается уравнением

$$[AB] = a \exp(-k_d t) + \frac{k_r^{(0)}}{k_d^{(0)}} [A]_0 [B]_0. \quad (10)$$

В то же время интегрирование неточного кинетического уравнения (1) дает

$$[AB] = a \exp(-k_d t) + \frac{k_r}{k_d} [A]_0 [B]_0. \quad (11)$$

Выражения (10) и (11) различны, поскольку, как нетрудно видеть, отношения $k_r^{(0)}/k_d^{(0)}$ и k_r/k_d не равны между собою. В самом деле, в обычных условиях эксперимента константа скорости рекомбинации k_r как в неравновесном, так и в равновесном процессе будет иметь примерно одно и то же значение. Действительно, экспериментальные константы скоростей рекомбинации, например, атомов Вг или J при $T = 300^\circ \text{K}$ равны $10^{-32} \text{ см}^6/\text{мол}^2 \text{ сек} \approx 10^{15} \text{ см}^6/\text{мол}^2 \text{ сек}$. Концентрации атомов Вг и J в экспериментах по рекомбинации не превосходят нескольких миллиметров рт. ст., т. е. величины $10^{-7} \text{ моль}/\text{см}^3$. Скорость реакции рекомбинации в этом случае меньше, чем $10^{15} \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-7} [\text{M}] \text{ сек}^{-1} = 10 [\text{M}] \text{ сек}^{-1}$. В то же время известно, что дезактивация колебательно возбужденных молекул происходит практически при каждом столкновении, число которых при обычных температурах равно $Z \approx 10^{14} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$. При этом скорость дезактивации возбужденных молекул Br_2^* или J_2^* равна $10^{14} \cdot 10^{-7} [\text{M}] \text{ сек}^{-1} = 10^7 [\text{M}] \text{ сек}^{-1}$, т. е. гораздо больше скорости начального процесса рекомбинации. Отсюда следует, что скорость неравновесного процесса рекомбинации определяется скоростью перехода сталкивающихся атомов А и В из состояний с непрерывным спектром энергии на любой из верхних уровней молекулы АВ. В то же время равновесная константа рекомбинации, по определению, как раз равна константе скорости этого последнего процесса.

С другой стороны, равновесная константа скорости распада $k_d^{(0)}$ превышает константу скорости неравновесного процесса k_d . Это обусловлено двумя причинами: большей заселенностью верхних колебательных уровней при равновесии и влиянием сил дальнего действия. Зависимость равновесной константы скорости диссоциации от этих сил следует из работы Расселла и Саймонса ⁽¹⁴⁾, которые установили симбатность между величиной K (а следовательно и $k_d^{(0)} = K k_r$) и способностью молекулы М к вандерваальсовскому взаимодействию. Дальнодействующие силы, однако, не влияют на константу скорости неравновесного процесса диссоциации (k_d), поскольку они существенны, очевидно, только для переходов с самых высоких коле-

ательных уровней в состоянии с непрерывным спектром энергии, т. е. эти уровни определяют скорость наиболее быстрой стадии*.

Вычисленные значения k_d для термического распада J_2 , Br_2 и O_2 удовлетворительно совпадают с экспериментальными величинами, определенными кинетическим методом при распаде молекул в ударной волне в атмосфере аргона при температурах 1500—4000°K (¹⁰⁻¹²). Для термического распада брома, например, при $T = 2000^\circ K$ в соответствии с (⁹) получаем:

$$k_d \approx 4 \cdot 10^{14} \exp(-D/kT) \text{ см}^3 / \text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Экспериментальное значение k_d^0 при этой температуре по Пальмеру и Хорнигу (¹⁰) равно

$$k_d^0 = 5 \cdot 10^{14} \exp(-D/kT) \text{ см}^3 / \text{моль} \cdot \text{сек.}$$

При других температурах, для которых имеются прямые измерения, экспериментальные константы скорости распада превышают теоретические не более, чем в 2—3 раза.

Согласно Вилларду** значение $k_d^{(0)}$ для реакции распада брома при 300°K равно

$$k_d^{(0)} = 10^{16} \exp(-D/kT). \quad (12)$$

Формулы работы (⁹) для той же температуры дают

$$k_d = 10^{15} \exp(-D/kT).$$

Таким образом, равновесная константа скорости диссоциации оказывается на порядок больше неравновесного значения.

Ряд авторов (^{1,13}) отмечал высокое значение предэкспоненциального множителя в выражении (12) для $k_d^{(0)}$ по сравнению с газокинетическим числом столкновений $Z \approx 10^{14}$. Это расхождение объясняется, во-первых, теми же причинами, которые определяют превышение $k_d^{(0)}$ над k_d , и, во-вторых, такими факторами, как вращение диссоциирующей молекулы (⁹), наличие нескольких устойчивых электронных состояний (¹) и некоторое увеличение оперечника молекулы в силу колебательного возбуждения.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
11 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. K. Rice, J. Chem. Phys., **9**, 259 (1941). ² O. K. Rice, J. Chem. Phys., **21**, 10 (1953). ³ G. Careri, Nuovo Cim., **6**, 94 (1949). ⁴ G. Careri, Nuovo Cim., **155** (1950). ⁵ G. Careri, J. Chem. Phys., **21**, 749 (1953). ⁶ Р. Фаулер, А. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИЛ, 1949. ⁷ J. C. McCoubrey, M. D. McGrath, Quart. Rev., **11**, 87 (1957). ⁸ Е. Е. Никитин, ДАН, **116**, 4 (1957). ⁹ Е. Е. Никитин, ДАН, **119**, 526 (1958). ¹⁰ Н. В. Palmer, F. Hornig, J. Chem. Phys., **26**, 98 (1957). ¹¹ D. Britton, N. Davidson, Schott, Disc. Farad. Soc., **17**, 58 (1954). ¹² M. Camac, J. Camm et al., Chemical Relaxation in Air, Oxygen and Nitrogen, prepr. № 802, Inst. Aeronaut. Sci., 1958. ¹³ Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954, стр. 148. ¹⁴ K. E. Russell, J. Simons, Proc. Roy. Soc., A, **217**, 271 (1953). ¹⁵ B. J. Zwolinski, H. Eyring, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2702 (1948).

* Вследствие различия между k_d^0 и k_d не имеет смысла, в частности, пытаться объединить в одну интерполяционную формулу значения константы скорости распада, полученные из прямых измерений неравновесного процесса (при высоких температурах) и вычисленные из условий равновесия (при низких температурах), как это делают, например, Пальмер и Хорниг (¹⁰). В статье одного из нас (⁹) была допущена та же ошибка.

** Цитируется по (¹⁰).

С. А. ПУШКАРЕВА и Е. А. УКШЕ

ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФАТ-ИОНА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ МАГНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 31 VII 1958)

Как было показано в работах (1-4), в присутствии сульфатов в хлоридном расплавленном электролите происходит значительное снижение выхода по току магния. Однако механизм этого явления досих пор остается нераскрытым, несмотря на то, что он представляет интерес как для решения ряда прикладных вопросов, так и для более полного понимания кинетики электролитического получения металлов из расплавленных солей.

Поскольку обычно электровыделение магния из расплавленных солей осуществляется из электролита, содержащего, помимо хлоридов магния, калия и натрия, еще и некоторое количество растворенного металлического магния (5), кажется вероятным установление в расплаве при 700° равновесия



сильно смещенного вправо, так как изменение стандартной свободной энергии при протекании реакции (I) составляет в условиях электролиза около -267170 ккал/г-моль.

Большинство исследователей, однако, полагают, что элементарная сера не может существовать в расплавленном хлориде в течение длительного времени вследствие ее низкой температуры кипения (441°). Поэтому обычно допускают дальнейшее взаимодействие серы с металлическим магнием — образование сульфидов, механизм влияния которых на катодный процесс остается, впрочем, тоже непонятным.

Нами было установлено, что при введении сульфат-иона (в виде MgSO_4) в хлоридный расплав, содержащий металлический магний, электролит окрашивается в голубой цвет, причем интенсивность окраски увеличивается с увеличением количества вводимой добавки. Голубое окрашивание становится заметным при содержании SO_4^{-2} в электролите 0,05—0,1 вес. %, но в присутствии больших количеств взвешенной в расплаве окиси магния исчезает, а на дне ячейки образуется шлам, имеющий голубоватый оттенок.

Для выяснения причины окрашивания расплава мы провели ряд опытов по влиянию различных сульфосодержащих соединений на цветность электролита. Опыты проводились в кварцевых пробирках в атмосфере аргона.

Было показано, что:

1. Введение сульфата магния в расплав $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$, не содержащий металлического магния, или в присутствии твердого магния ($t < 650^\circ$) вызывает окрашивание.

2. Введение в расплав $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$, не содержащий магния, серы, сульфидов или тиосульфитов, приводило к появлению голубой окраски, но качественный анализ застывшей соли показал отсутствие в ней ионов SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S^{2-} .

3. В тех случаях, когда наблюдалась голубая окраска расплава, стенках кварцевой пробирки с течением времени наблюдалось выделение элементарной серы.

Проведенные качественные опыты позволяют утверждать, что при введении в расплав сульфосодержащих соединений последние либо под влиянием высокой температуры (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), либо вследствие взаимодействия с растворенным магнием (SO_4^{2-}) действительно разлагаются с образованием элементарной серы, которая, по-видимому, растворима в хлоридном расплаве и выкипает из него весьма медленно.

Вероятно, сера образует в электролите полимеры или кольца, имеющие состав S_8 , S_6 и т. п., обладающие в ионной жидкости высокой поверхностной активностью и способные адсорбироваться на твердом катоде с образованием пленки, ухудшающей смачивание катода магнием и тем самым приводящей к выделению магния в более дисперсной форме. Последнее обстоятельство, в свою очередь, связано со снижением выхода по току вследствие большей скорости растворения металла и его анодного окисления⁽⁶⁾.

С целью проверки этого предположения мы произвели измерения емкости двойного электрического слоя на поверхности молибдена в хлоридном расплаве. Измерения проводились с помощью импедансного моста, регулируемое плечо которого представляло собой последовательно включенные магазины сопротивления и емкости, а два постоянных плеча — емкости по 1 мф каждая. Источником переменного тока служил генератор звуковой частоты ЗГ-10. В качестве нуль-инструмента использовался электронный осциллограф ЭО-7.

Опыты велись в фарфоровом стакане, помещенном в шахтную электропечь с автоматической регулировкой температуры. Электродом сравнения и одновременно вспомогательным электродом служил слой жидкого магния, в который для утяжеления было добавлено около 1,5 мол. % свинца. Исследуемый электрод представлял собой торец молибденовой проволоки, впаянной в кварцевую трубку, и имел поверхность около 10^{-3} см². Электролитом служил раствор небольшого количества хлористого магния (около 0,8 мол. %) в эвтектической смеси хлоридов калия и натрия. Потенциал магниевого электрода в этом расплаве составлял около $-2,9$ в при 700° в хлорной шкале потенциалов. Измерение величины потенциала молибдена осуществлялось против магниевого электрода с помощью лампового потенциометра ЛП-5. Добавка сульфата магния соответствовала его концентрации около 0,5 вес. % в пересчете на ион SO_4^{2-} .

Перед началом измерений электролит в течение 1 часа прорабатывался постоянным током со специальным катодом. Концентрация Mg^{+2} в расплаве при этом изменялась, и поэтому определение содержания магния производилось по окончании опыта.

Для измерений емкости применялся переменный ток частоты 500—1000 гц при напряжении 15 мв. Результаты измерений приведены на рис. 1*.

* Вследствие недостаточной гладкости поверхности молибдена величина удельной емкости в наших измерениях завышена в несколько раз.

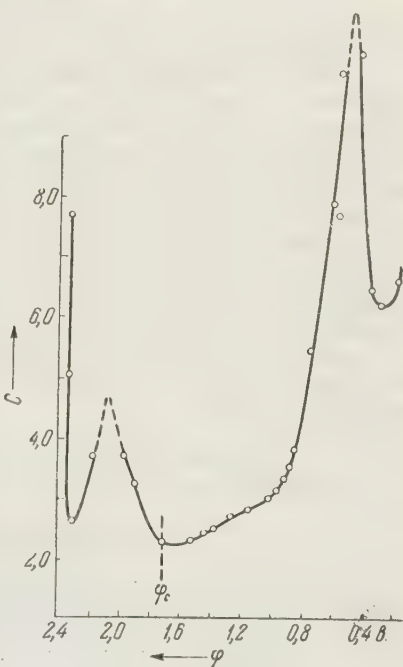


Рис. 1. Изменение емкости двойного слоя в зависимости от потенциала в хлоридных расплавах. Состав электролита: $\text{KCl} + \text{NaCl} + \text{MgCl}_2$ (0,8 мол %), 0,05 вес % SO_4^{2-} . $T = 720^\circ$, $f = 500$ гц

Полученная кривая емкость — потенциал достаточно хорошо воспроизводится и характеризуется следующими особенностями:

1. На кривой имеются два ясно выраженных десорбционных пика, причем пик на анодной ветви всегда получался значительно менее выраженным, чем на катодной.

2. В то время как на кривой емкость — потенциал в чистых электролитах наблюдается ярко выраженный минимум, в присутствии серы этот минимум оказывается смазанным и несколько смещенным в сторону более отрицательных потенциалов.

3. В области максимума десорбции на анодной ветви кривой наблюдаются периодические колебания емкости во времени, достигающие около 50% высоты пика.

4. При увеличении температуры положение минимума несколько смещается в сторону более положительных потенциалов.

В настоящее время еще трудно истолковать полученную картину достаточно полно из-за отсутствия надежных данных об особенностях строения двойного электрического слоя в расплавленных солях. Однако совершенно очевидно, что наличие двух пиков десорбции на кривой $C-\varphi$ свидетельствует о том, что адсорбирующимся веществом является сера, входящая в состав незаряженных частиц. Как следует из предыдущего, наиболее вероятно предположение о существовании многоатомных полимеров типа S_n , обладающих высокой поверхностной активностью.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность Б. Н. Кабанову и Д. И. Лейкису за обсуждение результатов настоящей работы.

Березниковский филиал
Всесоюзного алюминиево-магниевого института

Поступило
25 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Oettel, Zs. Elektrochem. u. angew. phys. Chem., **2**, 394 (1895). ² Б. В. Стрелкан, Тр. Научно-иссл. инст. легких металлов, № 10, 22 (1934). ³ А. А. Рудницкий, И. П. Твердовский, ЖПХ, **9**, 26 (1936). ⁴ З. В. Васильев, Б. В. Попов, Тр. Всесоюз. алю.-магн. инст., № 11—12, 169 (1935). ⁵ А. И. Журин, Металлург, **4**, 87 (1935). ⁶ Е. Л. Стрелец, Тр. Всесоюз. алю.-магн. инст., № 3 (1957).

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. М. РОСЕВ и академик А. Н. ТЕРЕНИН

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ВОДЫ, ЭТАНОЛА И МЕТАНОЛА,
АДСОРБИРОВАННЫХ НА ОКИСИ ХРОМА

Инфракрасная спектроскопия является (1-5) одним из наиболее плодотворных методов исследования адсорбции и катализа. С помощью этой методики было установлено существование различных центров адсорбции на поверхности силикатных адсорбентов (2) и алюмосиликатного катализатора (3). Такими центрами являются ОН-группы поверхности, а кроме того центры 2-го рода, по своему поведению подобные электроноакцепторным агентам. С точки зрения механизма каталитических реакций инфракрасная спектроскопия позволяет установить первоначальный акт взаимодействия реагирующей молекулы с катализатором. А. А. Бабушкиным с сотр. (4) было спектрально подтверждено образование поверхностных соединений при адсорбции спиртов на окиси алюминия.

В настоящей работе была поставлена задача выяснения механизма реакции разложения спиртов на Cr_2O_3 . Окислы переходных металлов, и в первую очередь Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , представляют большой интерес в связи с тем, что на их поверхности можно предполагать существование нескольких каталитически активных центров. Окись хрома является катализатором дегидрирования и дегидратации спиртов (6,7).

Препарат Cr_2O_3 , имевшийся в нашем распоряжении, был получен сжиганием тонкого слоя бихромата аммония. Полученная таким способом Cr_2O_3 каталитически активна к реакции разложения спиртов (6) и имела высокую удельную поверхность ($176 \text{ м}^2/\text{г}$), что и определило выбор препарата для данного исследования*. Порошок Cr_2O_3 зажимался между пластинками из NaCl , толщина слоя в весовом отношении составляла $6-8 \text{ мг}/\text{см}^2$. Тренировка поверхности образцов заключалась в прокалке на воздухе при 500° в течение 2 час. и нагревании при непрерывной откачке при 450° в течение

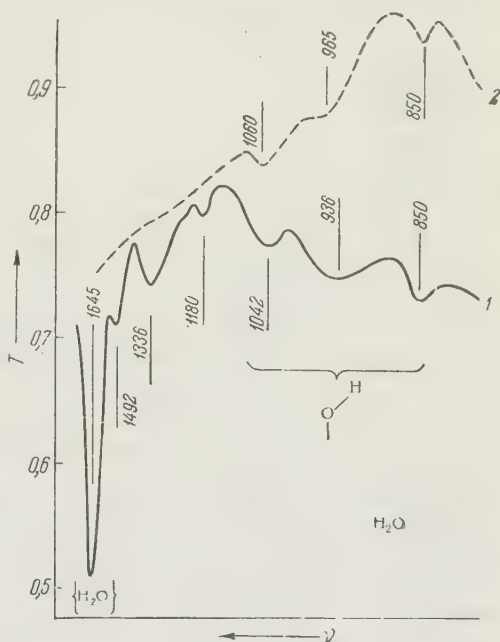


Рис. 1

* Препарат Cr_2O_3 по нашей просьбе был изготовлен и его поверхность измерена В. А. Ксмаровым, за что авторы выражают ему свою глубокую благодарность. Другой препарат, с которым также проводилось исследование, был получен нами от акад. А. А. Баландина, которому мы признательны за помощь.

ние 1,5 час. После этого образец охлаждался, записывался его спектр затем производилась адсорбция паров в течение 1 часа. Вакуумная тренировка образца, адсорбция вещества и съемка спектра производились в специальной вакуумной кювете, описанной в работе (11). Толщина свободного пространства, проходимого светом, была такова, что заполняющие ее пары не проявлялись в инфракрасном спектре при использованных давлениях. Для съемки спектра применялся спектрометр ИКС-11 с призмой NaCl. Приводимые ниже спектральные кривые пропускания представляют отношение I/I_0 , где I — пропускание образца после адсорбции вещества, I_0 — до адсорбции. Такое представление спектра является более наглядным, поскольку спектр в области $1500 - 1700 \text{ см}^{-1}$ сильно искажается полосами атмосферной влаги. Спектральная область исследования была $800 - 1700 \text{ см}^{-1}$. Пропускание образцов при толщине $6 - 8 \text{ мг/см}^2$ составляло около 10 % вблизи 1800 см^{-1} . Спектральная ширина щели, при которой производилась съемка, менялась в пределах $15 - 20 \text{ см}^{-1}$.

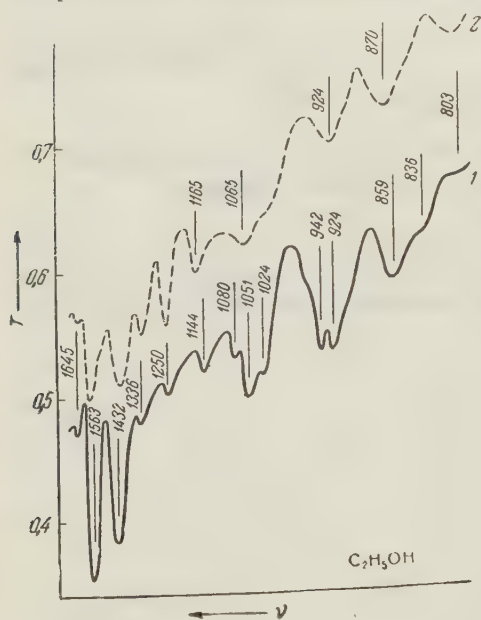


Рис. 2

H_2O . Адсорбция H_2O проводилась при 20° и давлении паров 4 мм. На рис. 1, 2 приведен спектр Cr_2O_3 после адсорбции. В области $800 - 1700 \text{ см}^{-1}$ появляются следующие полосы поглощения: 1645 ; 1492 ; 1336 ; 1180 ; 1042 ; 936 ; 850 см^{-1} . Кроме этих полос с резко выраженными максимумами, следует отметить появление общего фона во всей исследуемой области $800 - 1700 \text{ см}^{-1}$. На рис. 1, 2 приведен спектр того же образца после десорбции H_2O при 20° в течение 1 часа.

Широкая и интенсивная полоса поглощения у 1645 см^{-1} принадлежит капиллярно конденсированной фазе воды. Полосы 1492 ; 1336 и 1180 см^{-1} вызваны, по-видимому, молекулами H_2O , адсорбированными на Cr_2O_3 . Связи их с поверхностью слаба, поскольку полосы исчезают при откачке уже при 20° .

Полосы 1042 ; 936 и 850 см^{-1} можно приписать группам ОН, связанным со структурой поверхности Cr_2O_3 , которые образовались при гидратации поверхности. Основанием для данной интерпретации служит то, что у большинства гидроокисей металлов в области $600 - 1100 \text{ см}^{-1}$ лежат частоты деформационных колебаний ОН-групп (9). Кроме того, при откачке эти полосы хотя несколько и смещаются, но не исчезают (рис. 1, 2). Их смещение связано, по-видимому, с исчезновением взаимодействия ОН-групп с адсорбированными и конденсированными на поверхности молекулами H_2O .

Наличие большого числа полос при адсорбции H_2O позволяет предполагать наличие нескольких различных типов центров адсорбции на поверхности Cr_2O_3 . Как известно, деформационная частота связи О — Н очень чувствительна к природе металла в гидроокисях (9).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Адсорбция паров этанола на Cr_2O_3 производилась при давлении 40 мм при двух температурах: 20 и 150° . В таких условиях образец выдерживался в течение 1 часа, затем охлаждался, и остаточные пары убирались откачкой при 20° в течение 15 мин. На рис. 2 представлен спектр Cr_2O_3 после адсорбции паров $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 20° (1) и при 150° (2) и последующей десорбции при 20° .

Для облегчения интерпретации на рис. 3 приведено схематическое составление измеренных спектров. Видно, что полосы 1645; 1336; 942; 9 сравнительно хорошо совпадают с полосами, которые появляются при сорбции H_2O на Cr_2O_3 . Отсюда следует, что полосы 1645 и 1336 см^{-1} можно приписать молекулам H_2O , отщепившимся от молекулы спирта, полосы 859 см^{-1} — поверхностным группам OH . Десорбция, проводившаяся в течение 15 мин. при 20° , была, очевидно, недостаточной.

Наличие полосы 1563 см^{-1} и группы полос 803; 836; 924 см^{-1} позволяет предполагать, что на поверхности Cr_2O_3 при адсорбции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ образуется соединение, имеющее двойную углерод-углеродную связь. Известно, что область частот $0 - 1000\text{ см}^{-1}$ является очень характерной для неплюских деформационных колебаний групп CH , и по наличию частот в этой области можно говорить о существовании связи $\text{C} = \text{C}$. С другой стороны, полоса 1563 см^{-1} примыкает к области, характерной для частот валентных колебаний связей $\text{C} = \text{C}$. Однако имеющиеся данные не позволяют сказать с определенностью, какое из насыщенных соединений образуется на поверхности Cr_2O_3 при адсорбции H_5OH . Исходя из того, что наблюдается несколько частот колебаний CH -групп, можно предполагать образование либо нескольких соединений, держащих связь $\text{C} = \text{C}$, либо нескольких типов центров адсорбции.

Широкая полоса с максимумом у 1432 см^{-1} является наложением полос поглощения, принадлежащих деформационным колебаниям разных групп I_3 , CH_2 , CH , и не может служить для аналитических целей. Полосы 1080 и 1051 см^{-1} , появляющиеся при адсорбции этанола при 0° , принадлежат молекулам спирта, слабо связаны с поверхностью Cr_2O_3 (в метаноле соответствующая полоса 1033 см^{-1}). Выявляющиеся при наведении полосы 1065 и 1165 см^{-1} , по аналогии с интерпретацией спектра этанола на Al_2O_3 А. А. Бабушкиным и А. В. Уваровым (4), можно приписать, по-видимому, поверхностному соединению $\text{Cr} - \text{O} - \text{C} = \text{C} -$. Полоса 1223 см^{-1} , не исчезающая при адсорбции при 150° , возможно, принадлежит хемосорбированным молекулам $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Адсорбция $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на Cr_2O_3 при 150° (рис. 2, 2) приводит к некоторому смещению полос 1563 ; 1144 и 859 см^{-1} , а также к изменению относительной интенсивности ряда полос.

Адсорбция паров метанола проводилась при 20 и 150° при давлении 40 мм . Кривая 1 на рис. 4 соответствует адсорбции CH_3OH при 20° в течение 1 часа и десорбции в течение 15 мин. при той же температуре. Сравнение полученного спектра (рис. 3) со спектром адсорбированного $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ показывает, что между ними много общего. Полосы 1645 ; 1492 ; 1336 см^{-1} и слабые полосы 942 и 854 см^{-1} можно приписать, как и ранее, молекулам H_2O и группам OH , отщепившимся от молекул спирта; полосу 80 см^{-1} и полосы 814 ; 836 ; 924 см^{-1} — образованию соединения, содержащего связь $\text{C} = \text{C}$. Интенсивная полоса 1033 см^{-1} (1051 и 1080 см^{-1} в случае этанола) принадлежит невозмущенной связи $\text{C} - \text{O}$ молекул CH_3OH , физически связанных с поверхностью Cr_2O_3 , но не удаленных десорбцией при 20° . Полосу 1223 см^{-1} , по-видимому, следует сопоставлять с полосой 1250 см^{-1} , которая наблюдалась при адсорбции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на Cr_2O_3 .

На рис. 4, 2 представлен спектр Cr_2O_3 с адсорбированным CH_3OH , причем адсорбция и десорбция проводились при 150° . Возросла относительная интенсивность полос 942 и 854 см^{-1} , принадлежащих OH -группам, уменьшилась интенсивность полосы 1033 см^{-1} связи CO физически адсорбированного спирта, полоса 1223 см^{-1} сдвинулась к 1250 см^{-1} , очевидно, из-за уменьшения степени покрытия поверхности и выявилась явно полоса 1090 см^{-1} .

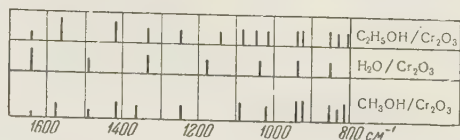


Рис. 3

По данным Колтупа и Беллами⁽¹⁰⁾ ароматические и непредельные ароматические эфиры, содержащие группу $=C-O$, имеют сильную полосу поглощения 1250 см^{-1} . Появляющаяся при адсорбции этанола Cr_2O_3 полосу 1250 см^{-1} поэтому можно было бы отнести к возникновению адсорбированного непредельного эфира или поверхности

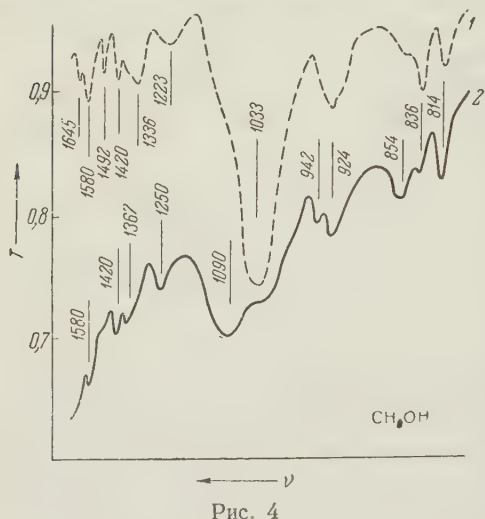


Рис. 4

соединения типа $Cr-O-C \equiv C$. Однако такая же полоса наблюдается и при адсорбции метанола для которого возникновение подобных соединений при 20° несколько сомнительно. Полосу 1250 см^{-1} наблюдали также А. А. Бабушкин и А. В. Уваров⁽⁴⁾ при адсорбции C_2H_5OH на Al_2O_3 (и 1237 см^{-1} при адсорбции CH_3OH на Al_2O_3). Эти авторы приписывают ее связи $Al-C$ по аналогии с соединениями, содержащими связь $Si-C$ имеющими полосу 1250 см^{-1} . Однако наблюдение той же частоты 1250 см^{-1} в случае Cr_2O_3 внушает сомнение в правильности такой интерпретации.

так как трудно предполагать, что связи $Al-C$ и $Cr-C$ имеют совершенно одинаковую частоту.

Исходя из данной нами интерпретации спектров, можно сказать, что уже при 20° адсорбция спиртов на Cr_2O_3 сопровождается следующими процессами: а) отщепление молекул H_2O и групп OH от молекул спирта с образованием непредельного соединения; б) отщепление водорода и образование

поверхностных соединений типа $Cr-O-C-$ в случае метанола

$Cr-O-C-C-$ в случае этанола. Повышение температуры адсорбции до 150° существенно не меняет процесса распада молекул спирта.

В связи со сложностью спектров, полученных при адсорбции спиртов на Cr_2O_3 , необходимо отметить, что данная нами интерпретация наблюдаемых полос поглощения не везде однозначна и требует дальнейших экспериментов с дейтерированными спиртами.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
6 X 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Теренин, ЖФХ, 14, 1362 (1940); Н. Г. Ярославский, А. Н. Теренин, ДАН, 66, 885 (1949); В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин, ДАН, 109, 982 (1956); А. Н. Сидоров, ЖФХ, 30, 995 (1956).
- ² А. Н. Сидоров, ДАН, 95, 1235 (1954).
- ³ Л. М. Роев, В. Н. Филимонов, А. Н. Теренин, ЖФХ, 29, 1235 (1954).
- ⁴ А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, ДАН, 110, 581 (1956); А. А. Бабушкин, А. В. Уваров, А. А. Игнатьев, Матер. X Всесоюз. совещ. по спектроскопии, 1, 161 (1957).
- ⁵ G. Pimental, J. Chem. Soc., 75, 28 (1953); R. French, W. Wadsworth, J. Phys. Chem., 58, 194 (1954); R. P. Eischens, S. A. Francis, W. A. Pliskin, J. Phys. Chem., 60, 194 (1956).
- ⁶ П. Сабатье, Катализ органической химии, Л., 1932.
- ⁷ А. И. Скен, К. Неуер, Zs. phys. Chem., 40, 196 (1950).
- ⁸ В. А. Комаров, Е. Черникова, В. М. Дроздова, Уч. зап. ЛГУ, сер. хим., в. 9, 53 (1954).
- ⁹ В. А. Комаров, ЖФХ, 27, 1754 (1954).
- ¹⁰ O. Glemser, E. Hartert, Naturw., 21, 552 (1953).
- ¹¹ N. B. Colthup, J. Opt. Soc. Am., 40, 397 (1950); Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, 1957, стр. 137.
- ¹² В. А. Никитин, А. Н. Сидоров, ЖФХ, 30, 117 (1956).
- ¹³ J. J. Kipling, D. B. Peak, J. Chem. Soc., 1957, 834.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Д. ЮХАНОВА

МИГРАЦИОННЫЙ ТОК НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 18 IX 1958)

Во время электролиза восстанавливающиеся катионы достигают поверхности электрода под действием диффузии и миграции. Если в растворе имеется избыток постороннего электролита, то миграционная составляющая предельного тока может быть сделана ничтожно малой. В области больших избытков фона миграционная составляющая предельного тока составляет значительную часть от всего тока, и при вычислении истинного диффузионного тока должны быть внесены поправки на нее.

Для капельного ртутного электрода Ильковичем и Гейровским ⁽¹⁾, Ольтофом ⁽²⁾ и Левичем ⁽³⁾ были даны различные выражения для миграционного тока. Однако измерения с капельным электродом при малой относительной концентрации фона представляют значительные экспериментальные трудности, и достаточно точная опытная проверка этих уравнений до сих пор не была проведена.

Для случая стационарного электролиза правильное выражение для миграционного тока было дано Эйкеном еще 50 лет назад. Когда все присутствующие в растворе ионы однозарядны и восстанавливающийся катион имеет общий анион с фоном, формула Эйкена имеет следующий вид:

$$I = 2I_d [M - \sqrt{M(M-1)}], \quad (1)$$

где I_d — предельный ток диффузии в отсутствие миграции; M — отношение общей концентрации аниона к концентрации восстанавливающегося иона.

Формула Эйкена, по-видимому, до сих пор не подвергалась опытной проверке, кроме проведенной самим автором. Измерения Эйкена были недостаточно точны и относились к узкому интервалу значений M .

Вывод Эйкена был дан для покоящегося электролита, однако он может быть перенесен и на другие случаи, если электролиз производится в строго стационарных условиях, например на вращающемся дисковом электроде. Целью настоящего исследования была проверка формулы Эйкена при относительно малых концентрациях фона. При значительном избытке фона, например начиная с 10-кратного, формуле Эйкена может быть придана более удобная форма, а именно:

$$I = I_d \left[1 + \frac{1}{4} \frac{C_0}{C_1} - \frac{1}{8} \left(\frac{C_0}{C_1} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где C_0 — концентрация разряжающегося катиона, C_1 — концентрация аниона.

Выражение (2) было использовано в нашей предыдущей работе ⁽⁵⁾, методика работы описана там же. Измерения проводились на вращающемся медном амальгамированном дисковом электроде компенсационным методом при 25° в атмосфере водорода. Потенциал электрода измерялся относительно 1*N* каломельного электрода. Во всех случаях кончик сифона электрода сравнения приближался на возможно близкое расстояние к поверхности электрода. Для уменьшения омических падений потенциала мы

старались брать возможно меньшие концентрации восстанавливаемого иона, что имеет значение, если концентрация фона не слишком мала, и шла по пути снижения числа оборотов электрода. Число оборотов электрода менялось в пределах 90—150 об/мин. В этом интервале соблюдалась пропорциональность между плотностью тока и корнем квадратным из числа оборотов электрода, как требует этого формула Левича. Скорость вращения в течение опыта сохранялась постоянной. Во всем интервале измерений наблюдалась хорошая воспроизводимость опытных данных.

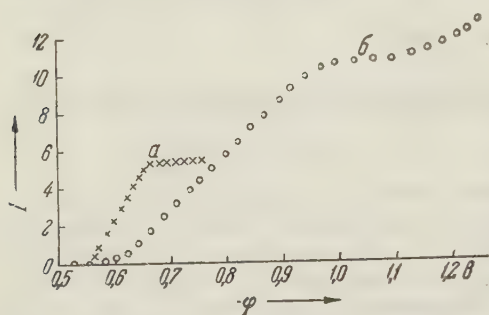


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления иона Tl: а — при избытке фона (NaClO_4); б — в отсутствие фона

циала, кривая имеет достаточно ясно выраженную площадку, по которой легко может быть вычислен предельный ток $I = 10,6 \text{ мА}$. В данном случае предельный ток возрастает вдвое (отклонение составляет не более 2%) по сравнению с предельным током, полученным для той же концентрации иона Tl в присутствии избытка фона. Полученная зависимость находится в согласии с формулой Эйкена. Самому Эйкену не удалось получить хорошо выраженных площадок предельного тока в отсутствие фона.

Формула Эйкена дает возможность вычислить истинные диффузионные токи при больших разбавлениях фона. Таким образом, в серии измерений для иона Tl из найденных диффузионных токов мы вычислили по формуле Левича коэффициенты диффузии, значения которых в зависимости от корня квадратного из концентрации фона ложатся на прямую (рис. 2), при экстраполяции которой на бесконечные разбавления получаются значения коэффициента диффузии $D_s = 19,90 \cdot 10^{-6}$, хорошо сходящиеся со значением, вычисленным из подвижности по уравнению Нернста для бесконечно разбавленных растворов $D_\lambda = 19,94 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$. Согласно появившейся в давно работе Грегора и Риддифорда ⁽⁶⁾ в формулу Левича должна быть внесена некоторая поправка. Для расчетов, легших в основу табл. 1, введение этой поправки не имеет значения. Этот результат можно рассматривать как наиболее надежное доказательство пригодности формулы Эйкена для вычисления миграционных токов в случае твердого вращающегося электрода.

Так как коэффициент диффузии, как видно из рис. 2, является функцией концентрации раствора, а в пределах диффузионного слоя эта концентрация меняется от значения $C_0 + C_1$ на достаточно большом расстоянии от электрода до значения $(C_0 + C_1)^{1/2} \cdot C_1^{1/2}$ у поверхности электрода ⁽⁷⁾, то вычислений концентраций, наносимых на ось абсцисс, представляет некоторое затруднение, если величины C_0 и C_1 сравнимы. Поэтому при построении

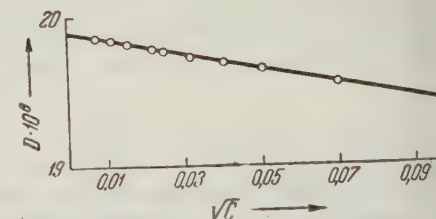


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии Tl от корня квадратного из концентрации фона

2 мы брали среднее значение концентрации, а именно

$$\sqrt{1/2[(C_0 + C_1) + (C_0 + C_1)^{1/2}C_1^{1/2}]}.$$

Если не учитывать зависимости коэффициента диффузии от концентрации раствора в области достаточно разбавленных растворов, то можно провести проверку формулы Эйкена в более наглядной, хотя и несколько менее точной форме, а именно вычисляя значение I_d по формуле Левича из коэффициента диффузии при бесконечном разбавлении, найденного экстраполяцией, как это показано на рис. 2, или вычисленного из значений электропроводности при бесконечном разбавлении, что практически то же самое, и сопоставляя полученные значения I_d с опытными значениями I . В таблице сопоставлены найденные таким образом значения I/I_d с вычисленными по формуле Эйкена.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные указания при проведении данной работы.

Таблица 1

<i>M</i>	I/I_d опытн.	I/I_d выч. по ур-нию Эйкена
50	1,002	1,004
30	1,005	1,008
20	1,003	1,012
10	1,016	1,023
5	1,046	1,050
2	1,121	1,124
1	1,247	1,249

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ I. Kolthoff, D. Lingane, Polarography, 1, 1952. ² D. Lingane, Kolthoff, J. Am. Chem. Soc., 61, 1045 (1939). ³ В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1952. ⁴ A. Eucken, Zs. phys. Chem., 59, 72 (1907). ⁵ В. Д. Танова, ДАН, 120, № 1 (1958). ⁶ D. Gregory, A. Riddiford, J. Chem. Phys., 1956, 3756. ⁷ А. Н. Фрумкин, ДАН, 117, № 1 (1957).

А. А. АЛЕКСИН и Р. Л. МЕРКЛИН

О ПРИСУТСТВИИ СРЕДНЕМИОЦЕНОВЫХ УСТРИЧНИКОВ В ОСТАНЦАХ ЮГО-ВОСТОЧНОГО УСТЮРТА

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 18 VII 1958)

К востоку от Каспийского моря, от Устюрта до Копетдага, разрез неогеновых отложений обычно начинается чокракскими песчано-глинистыми породами с характерным комплексом моллюсков: *Chlamys pertinax* (Zhizh), *Ervilia pusilla* praepodolica Andrus. и др. (5).

Более древние среднемиоценовые отложения, содержащие окаменелости, почти неизвестны. Лишь на северном и отчасти на северо-восточных чинках Устюрта (8) на довольно большом протяжении в основании толщ красных глин вскрывается маломощный прослой устричников с *Crassostrea gryphoides* (Schloth.), которые местами сопровождаются ядрами *Pitar islandicoides* Lam., *Lutraria primipara* Etchw., *Isognomon* cf. *rollei* (Hörn), *Diplodonta rotundata* Mont. и др. средиземноморских моллюсков стеноидного облика. Этот комплекс моллюсков резко отличается от комплексов моллюсков вышележащего прослоя с устрицами, залегающего в верхней части толщ красных глин северного чинка Устюрта. В последнем встречаются часто в массовом количестве раковины *Cstrea digitalina* Dub., образующие устричную банку мощностью до 1 м и более, захоронившуюся иногда в более или менее прижизненном состоянии. Прослеживая этот слой в простирании на восток, можно наблюдать, как в его верхней части появляются прослои ракушечников, постепенно замещающие весь устричник. Ракушечник содержит комплекс обычных чокракских моллюсков, в котором преобладают *Mytilus razmyslovae* Merklin, *E. pusilla* praepodolica (Andrus), *Parvicardium hilberii* (Andr.) и многие другие. Лкбодитно лишь присутствие *Lutraria primipara* Eichw.—вида, в других районах распространенного в чокракских отложениях не отмеченного, но широко распространенного в тортонских отложениях Западной Украины. Интересно также отметить, что чокракские лутрарии более мелкие, чем встречающиеся в устричнике с *Crassostrea*.

Помимо северных и северо-восточных чинков Устюрта отдельные небольшие выходы слоев с *Crassostrea gryphoides* отмечались только на южном побережье Красноводского полуострова (2) и на юге Туаркырского поднятия.

Устричники с *Crassostrea* обычно параллелизуются с отложениями тарханского горизонта Крымско-Кавказской области (8) по их положению ниже чокракских слоев. В последнее время появилась точка зрения, высказанная Г. А. Квалиашвили (1), о существовании в среднем миоцене горизонта, более древнего, чем тарханский, отложения которого представляются морскими осадками, и в частности устричниками с *Crassostrea*. В то время этот горизонт с *Crassostrea*, по данным указанного автора, лежит выше коцахурского «онксфорового» горизонта. Предположение о гельветском возрасте устричников с *Crassostrea* высказал также М. Ф. Носовский (3).

По мнению одного из авторов (4), *Crassostrea* и онксфоровые (ракушечниковые) слои могли быть соседними синхроничными фациями осадков одного бассейна; те и другие, вероятно, были широко распространены на северном побережье гельветского Паратетиса.

В связи с этими точками зрения несомненный большой интерес вызывает обнаружение первым из авторов данной статьи слоев с крассоостреями возвышенности Тузгур, расположенной примерно в 100 км к западу от Шауза (ТуркмССР).

На восточном склоне впадины, расположенной на поверхности останца, налегают сверху вниз:

1. Пачка плитчатых и грубо-оолитовых известняков и ракушников, перемежающихся с зеленовато-серыми глинами и мергелями, с многочисленными ядрами и отпечатками нижнесарматских моллюсков: *Cardium plicatum* Schw., *C. ustjurtense* Andrus., *Mastra eichwaldi* Lask., *Tapes vitalianus* (Lask.), *Ervilia pusilla dissita* Andrus. и др.; мощность около 7 м.

2. Глина светло-коричневая; мощность около 0,4 м.

3. Пачка переслаивания бурых глин и светлых мергелей с тонкими прослоями светло-серых известняков; мощность около 6,6 м.

4. Бурые и зеленовато-серые песчаники и пески, тонкозернистые, глистые, сильно загипсованные, с редкими прослоями глин. В основании толщ, у подошвы обнажения, прослой желтовато-серого пылеватого песка, в которых заключаются окатанные обломки массивных створок *Crassostrea gryphoides*. Ниже следует осыпь песчаных пород.

В 8 км к югу, на юго-восточном обрыве останца Тузгур, характер разреза несколько иной. Ниже пачки известняков и глин с нижнесарматским комплексом моллюсков ⁽¹⁾, переходящей внизу в суглинки ⁽²⁾, вскрывается переслаивание глин и известняков, в которых содержатся многочисленные раковины и отпечатки конкских моллюсков, в том числе *Cardium andrusovi* Sok., *Mastra basteroti konkensis* Sok., *Ervilia pusilla trigonula* Sok., *Turritella angulata* Brocchi и др. ⁽³⁾. Ниже следует пласт бурого песчаника, в верхней части с включениями окатанной кварцевой гальки. Песчаник внизу сменяется пачкой светло-серых песков, мощностью до 5 м. В песках А. Алексин находил зубы акул, чешую и позвонки рыб, обломки крупных гриз и ядра неопределимых двустворок ⁽⁴⁾. Пески лежат на желтовато-зеленых микрослоистых глинах, типичных для палеогена.

Сопоставление разрезов не оставляет сомнения в том, что слои 3 обоих разрезов принадлежат конкским отложениям, залегающим трансгрессивно. При этом отсутствуют средний (сартаганский) и нижний горизонт конкских слоев, караганские и чокракские слои; трансгрессивный контакт проходит между верхами конки (веселянскими слоями) и крассоостреевыми слоями, которые не могут быть моложе тарханского горизонта.

Следует иметь в виду, что на юго-восточном чинке Устюрта, в районе Амбугира, и севернее, на палеогеновых глинах, залегают пачка песков с обломками акул, окатанными обломками костей млекопитающих и многочисленными ядрами *Rzehakia socialis kesae* Merkl. ^(3,7). Выше следует пачка бурых глин, трансгрессивно срезающаяся маломощным пластом чокракского ракушника. Караганские отложения отсутствуют, и на чокраке лежат сартаганские слои конкского горизонта.

Возможно, что береговые линии чокракского, караганского и картвельского бассейнов проходили западнее Тузгура и, за исключением чокракского, также западнее Амбугира. Сартаганские отложения в Тузгуре были несомненно перекрыты, так как в веселянских слоях встречаются отдельные сартаганские стеногалинные виды моллюсков среди обычного веселянского комплекса (*Anadara turonica* Duj., *Dosinia exoleta* L. и др.).

Присутствие ржегакий в песчаной толще юго-восточного чинка, лежащей на палеогеновых глинах, примерно на том же стратиграфическом уровне, что и устричники Тузгура, может, вероятно, указывать на их одновозрастность, при этом надо иметь в виду, что обе фации нередко смешиваются и в ряде местонахождений крассоостреи встречаются совместно с ржегакиями (Учач, Каменка, Гори) ⁽⁴⁾.

В то же время несомненно можно утверждать, что в первой половине среднего миоцена открытое море достигало района нижнего течения Аму-Дарьи, что это море было в целом нормальной солености и со сравнительно высокой годовой температурой и что береговая линия проходила где-то вблизи Тузгура. Можно также предположить существование неподалеку отсюда более или менее крупной речной артерии, способствовавшей выносу органических пеллоидов и питательного детрита, обогащавшей прибрежные илы карбонатом кальция и несколько снижавшей соленость прибрежных вод, т. е. создававшей оптимальные условия для развития краестоветчатых банок (⁹⁻¹⁰).

Палеонтологический институт
Академии наук СССР

Поступило
18 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. А. К в а л и а ш в и л и, Тр. сект. палеобиол., инст. геол. АН ГрузССР, 3 (1957).
² Н. П. Л у п п о в, Геология СССР, 22, ТуркмССР, 1957. ³ Р. Л. М е р к л и н, Бюлл. МОИП, отд. геол., в. 2 (1953). ⁴ Р. Л. М е р к л и н, Бюлл. МОИП, отд. геол., в. 2 (1958). ⁵ Р. Л. М е р к л и н, Л. А. Н е в е с с к а я, Определитель моллюсков миоцена Туркмении и Западного Казахстана. Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 59 (1958). ⁶ М. Ф. Н о с о в с к и й, Научн. зап. Днепропетровск. ун-в., 58 (1957). ⁷ А. Г. Э б з и н, Геология СССР, 22, ТуркмССР, 1957. ⁸ А. Л. Я н ш и н, Бюлл. МОИП, в. 15 (19) (1953). ⁹ P. K o r r i n g a, Quart. Rev. Biol., 27, № 3—4 (1952). ¹⁰ F. R u t s c h, Eclogae Geol. Helv., № 2 (1955).

В. П. ГОРСКИЙ

К ВОПРОСУ О СТРАТИГРАФИИ И ТЕКТОНИКЕ ЧЕЛЯБИНСКОГО БУРОУГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 26 VI 1958)

В процессе многолетних геологических исследований¹ Челябинского бурогоугольного бассейна было предложено несколько стратиграфических тектонических схем, в значительной степени отличающихся друг от друга. Наиболее распространенным является мнение, высказанное впервые в 1935 г. М. Пригоровским⁽¹⁾, о том, что Челябинский бурогоугольный бассейн ограничен с запада и с востока сбросовыми смещениями или зонами разломов, истинно подготовленными до углеобразования, развивавшимися во время последнего и окончательно сформировавшимися после образования угленосной толщи. Действительно, Челябинский бурогоугольный бассейн весьма напоминает грабен своей щелеобразной формой,— длина его достигает 100 км, ширина от 15 км в центральной части до нескольких сот метров на краях, глубина в ряде мест превышает 3 км.

В 1947 г. К. С. Преображенский⁽²⁾ высказал мнение, что Челябинский бурогоугольный бассейн ограничен с запада и с востока не сбросовыми, надвиговыми поверхностями. В том же 1947 г. О. И. Пинчук⁽³⁾ и Л. Д. Башаркевич предположили, что в период угленакпления по сбросовой поверхности опускалась лишь западная часть впадины, тогда как восточная ее часть наклонялась к западу плавно, без разрывных нарушений. Угленосная толща, по их мнению, моноклинально падает к западу. Это моноклинальное падение осложняется антиклинальной складкой, проходящей вдоль осевой части бассейна и образующей на своих крыльях две синклинали. О. И. Пинчук и Л. Д. Башаркевич отметили резкое различие в строении угленосных толщ, выполняющих западную и восточную синклинали, и объясняли это явление разбщенностью синклиналей в период углеобразования осевым антиклиналом.

До последнего времени большинство геологов придерживалось точки зрения М. М. Пригоровского о грабенообразном строении Челябинского бассейна. По оси грабена выделялся главный антиклиналь и две синклинали на его крыльях. Такая схема внутреннего строения бассейна напрашивалась сама собой, так как в основу всех построений были положены представления Ф. Крашенинникова⁽⁷⁾ о двучленном делении рэт-лейасовых отложений Челябинского бассейна: на нижнюю — грубообломочную свиту, названную чумлякской, и верхнюю — угленосную свиту, названную коркинской. Угленосные отложения, распространенные в западной и восточной частях бассейна, принимались за выходы одной и той же коркинской свиты, залегающей в двух синклиналях, разделенных антиклиналом, по оси которого выходит нижележащая грубообломочная чумлякская свита.

В последние годы в восточной части бассейна была обнаружена вторая грубообломочная свита, названная камышинской* и принятая за самую верхнюю часть разреза, а в глубоких скважинах Ерофеевского и Ключевского месторождений под чумлякской свитой была обнаружена вторая угленосная свита, получившая название ключевской* (в некоторых работах — бектышской).

* Названия свит неудачны, так как были использованы ранее для обозначения отложений другого возраста; в дальнейшем эти названия должны быть изменены, однако в настоящей статье они сохраняются для большей ясности изложения.

Новые данные, полученные в результате глубокого бурения, требуют пересмотра существующих представлений о стратиграфии и тектонике бассейна. В свете этих новых данных Челябинская депрессия вырисовывается как крупная синклиналичная структура с полого падающим восточным крылом и очень крутым западным, на большом своем протяжении разорванным надвигом. Плоскость надвига наклонена к западу под очень крутым углом, близким к 90° . На севере и на юге намечаются центрoклинальные замыкания структуры. Такое заключение вытекает прежде всего из анализа действительного взаимоотношения свит, выделенных в рэт-лейасовой толще бассейна.

Теперь становится все более очевидным, что западная и восточная полосы продуктивных угленосных отложений, тянущиеся вдоль всего бассейна, — это не одна и та же свита, а различные свиты, причем восточная полоса, расширяющаяся на севере бассейна, соответствует более древней угленосной свите, вскрытой глубокими скважинами под чумлякской свитой в Ключевском районе.

Еще в работах Г. Ф. Крашенинникова указывалось, что продуктивная свита в Коркинском и Еманжелинском районах представлена более крупнообломочными породами, чем в Копейском и Камышинском, причем переход совершается скачкообразно в южной части Камышинского района. На полную невозможность сопоставления западных и восточных разрезов угленосной толщи указывали в 1944 г. О. И. Пинчук и Л. Д. Башаркевич. Г. К. Лобашев^(4, 5) отмечал, что характер угленосности коркинской свиты резко различен в северной и южной частях бассейна. Интересно заключение Н. И. Иванчин-Писаревой⁽⁶⁾ о том, что спорово-пыльцевой комплекс нижней части угленосной толщи, развитой в Коркинском и Еманжелинском районах, может быть сопоставлен со спорово-пыльцевым комплексом лишь верхней части угленосной толщи, развитой в Копейском и Камышинском районах.

До сих пор делались попытки объяснить все указанные явления различными условиями осадконакопления в южной и в северной частях бассейна. Однако все эти явления легко получают себе объяснение, если предположить, что во всех описанных случаях сопоставлялись отложения двух разновозрастных угленосных свит. А то, что это действительно так, подтверждается рядом фактов.

Так, на Восточно-Камышинском участке (восточная угленосная полоса) глубокими скважинами было установлено, что на породах фундамента, представленных здесь осадочно-эффузивной толщей пермо-триасового возраста, залегает базальная грубообломочная толща, в которой нетрудно было выделить камышинскую свиту, развитую на поверхности в восточной части этого участка. Таким образом, камышинская свита оказалась не самым верхним, а самым нижним элементом разреза рэт-лейасовой толщи. В этих скважинах над камышинской свитой залегает угленосная свита, которая принималась ранее за коркинскую свиту, но в действительности не могла ею быть, так как давно доказано, что коркинская свита залегает над чумлякской свитой, резко отличающейся от камышинской. Таким образом, новую угленосную свиту следует считать более древней, чем коркинская, и параллелизовать ее с нижней угленосной свитой Ключевского участка. Эта угленосная свита, называемая нами ключевской и содержащая в себе характерные прослои розоватых озерных аргиллитов, распространена в восточной части бассейна, а также в северной и в южной его частях, она ошибочно принималась за коркинскую свиту.

Параллелизация угленосных толщ, развитых в западной и в восточных частях бассейна, привела в свое время к выделению главного антиклинального по оси которого якобы и выходит чумлякская свита, однако налегание коркинской свиты на чумлякскую было достоверно установлено лишь на западном крыле этого предполагавшегося антиклинала, тогда как восточное крыло его ничем не подтверждалось. Предположение же, что восточная и западная полосы угленосных отложений соответствуют двум разновозраст-

им свитам, разделенным чумлякской свитой, моноклинально падающей к западу и не связанной с каким-либо антиклинальным поднятием, хорошо сочетается с тем фактом, что полоса выходов чумлякской свиты севернее Коркино поворачивает на запад и подходит вплотную к западному бортовому надвигу, соответствуя общим условиям залегания восточного крыла синклинальной структуры.

Таким образом, в разрезе рэт-лейасовых отложений Челябинского бассейна можно выделить снизу вверх четыре свиты — камышинскую, ключевую, чумлякскую и коркинскую, — моноклинально падающие к западу и свидетельствующие о двух циклах осадконакопления.

Изложенная выше схема четырехчленного деления рэт-лейасовых отложений была предложена автором настоящей статьи в 1955 г. К аналогичным выводам пришла и Е. А. Карева (Всесоюзный научно-исследовательский геолого-разведочный нефтяной институт), развивающая эту схему в настоящее время.

На совещании по унификации стратиграфических схем Урала, состоявшемся в феврале 1956 г. в г. Свердловске, была принята стратиграфическая схема угленосной толщи Челябинского бассейна, названной здесь челябинской серией. Вместо свит здесь выделены подсерии, причем в коркинскую подсерию включены отложения, соответствующие прежним коркинской и чумлякской свитам, а в состав чумлякской подсерии — отложения, соответствующие прежним ключевской и камышинской свитам. Прямого указания на это в схеме нет, но об этом говорит данный в общих чертах характер разреза. Таким образом, схема формально остается двухчленной с сохранением прежних наименований, что может привести к неправильному представлению, будто в низах прежней коркинской свиты (ныне коркинской подсерии) существует грубообломочная толща, а в верхах прежней чумлякской свиты (ныне чумлякская подсерия) выделена угленосная толща.

Необходимо совершенно четко указать, что ниже коркинской и чумлякской свит залегают еще две более древние свиты, пока неудачно носящие названия ключевской и камышинской.

Изменения во взаимоотношениях этих свит приводят к необходимости пересмотра выделенных ранее в пределах Челябинского бассейна локальных брахиантиклинальных структур. Ошибочность выделения большинства из них очевидна, так как самая нижняя свита — камышинская — считалась верхней частью разреза, а лежащая в действительности над ней ключевская свита принималась за коркинскую, якобы более древнюю, чем камышинская. Таким образом разрез оказывался перевернутым, и на месте синклинальных или моноклинальных структур выделялись антиклинальные, примером чего может служить Восточно-Камышинская структура. Брахиантиклинальные структуры, выделенные в пределах главного антиклинала, также не могут считаться достоверными, так как они выделялись в действительности не на антиклинальном поднятии, а по выходам моноклинально падающей к западу чумлякской свиты. Более или менее достоверными могут быть структуры, выделенные либо на основе новой стратиграфической схемы, либо путем прослеживания какого-нибудь маркирующего горизонта, — так, например, была установлена по пестроцветному горизонту ключевской свиты Южно-Камышинская брахиантиклинальная структура.

В целом Челябинский буроголовый бассейн, как уже было сказано выше, представляет собой часть крупной синклинальной структуры, обремененной с запада надвигом. Все свиты падают к западу в центральной ее части и к югу или юго-западу на севере, где отчетливо намечается пологая интроклиналь.

Наиболее древняя камышинская свита, состоящая из продуктов разложения пермо-триасовых эффузивов и среднекаменноугольных красных сланцев и лежащая непосредственно на породах фундамента, прослеживается в плане вдоль всего восточного борта депрессии, распространена в южной

и северной центроклинальных частях структуры и совершенно отсутствуют вдоль нарушенного надвига западного борта.

Ключевская свита, характеризующаяся наличием большого количества тонкоотмученных озерных отложений, занимает большие площади на севере бассейна, тянется сравнительно узкой полосой вдоль восточного борта непосредственно западнее полосы камышинской свиты и снова более широко распространена в южной центроклинальной части структуры.

Чумлякская свита тянется весьма узкой полосой посредине бассейна в южной его части, а затем, севернее г. Коркино, поворачивает к западу, упираясь в западный бортовой надвиг; еще севернее она может быть встречена лишь в пределах небольших локальных структур.

Коркинская свита залегает в ядре описываемой синклинальной структуры и встречается лишь в самой западной ее части, совершенно отсутствует как в восточной, так и в центроклинальных частях ее.

Общее пологое падение всей рэт-лейасовой толщи с востока на запад доказывается не только описанным выше расположением разновозрастных свит в плане, но и данными геофизики, указывающими на постепенное погружение с востока на запад плотных пород, подстилающих рэт-лейасовую толщу, это же постепенное погружение доказано и тремя глубокими скважинами, пробуренными на Восточно-Камышинском участке. В связи с нормальным залеганием восточного крыла Челябинской синклинальной структуры рэт-лейасовые отложения, распространенные в восточной части структуры, смяты и разорваны значительно слабее, чем в западной части.

Наличие крупного дизъюнктивного нарушения вдоль западного борта Челябинского бурогоугольного бассейна доказано уже давно и ни у кого не вызывает сомнений. В пользу того, что это нарушение имеет характер надвига палеозойской толщи на рэт-лейасовую в направлении с запада на восток, говорит чрезвычайно сильная дислоцированность рэт-лейасовых отложений вблизи западного борта, разорванность их большим числом мелких надвигов, параллельных западному борту и имеющих плоскости, падающие на запад, отсутствие выклинивания ряда угольных пластов при приближении их к западному борту и отсутствие вдоль него конусов выноса, которые часто наблюдаются в рэт-лейасовой толще вблизи восточного борта.

Надвиговой характер западного погружения доказан на Ключевском участке, где в скважинах, пробуренных непосредственно к западу от линии борта, рэт-лейасовые отложения были вскрыты на некоторой глубине палеозойской толщей. На замыкание Челябинской синклинальной структуры на севере и на юге указывает распространение здесь самых низов рэт-лейасовой толщи — ключевской и камышинской свит. В этих районах уменьшение глубины депрессии проявляется и в распадании ее на ряд отдельных полос, разделенных выступами фундамента.

Образование Челябинской синклинальной структуры происходило одновременно с отложением рэт-лейасовой толщи, однако нарушение этой структуры западным бортовым надвигом и дислокация рэт-лейасовой толщи произошли позднее — в позднеюрскую или раннемеловую эпохи, незначительные подвижки имели место и в палеогене.

Нарисованная выше картина строения Челябинского бурогоугольного бассейна является лишь самой общей схемой. В действительности строение бассейна значительно сложнее, главным образом за счет огромного числа дизъюнктивных нарушений.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
26 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. М. Пригоровский, Разведка недр, № 23, 6 (1935). ² К. С. Прераженский, Сов. геол., № 22, 52 (1947). ³ О. И. Пинчук, Сов. геол., № 67 (1947). ⁴ Г. К. Любашев, Сов. геол., № 22, 80 (1947). ⁵ Г. К. Любашев, Сов. геол., № 9, 114 (1940). ⁶ Н. А. Иванчин-Писарева, ДАН, 52, № 6, (1946). ⁷ Г. Ф. Крашенинников, Сов. геол., № 22, 86 (1947).

Г. Г. МООР

**О ВОЗРАСТНЫХ ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ ТРАППОВ
И ПОРОД ЩЕЛОЧНО-УЛЬТРАОСНОВНОГО КОМПЛЕКСА
СЕВЕРА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 23 VII 1958)

Вопрос об относительном возрасте щелочно-ультраосновных пород и траппов бассейна нижнего течения рр. Котуя и Маймечи представляет большой петрологический интерес, поскольку решение его может пролить свет на происхождение ультраосновных и щелочных магматических образований севера Сибирской платформы. Взаимосотношения этих пород были выяснены благодаря работам автора настоящих строк (^{2,3}) в долине нижнего течения р. Котуй и в контактной зоне интрузии Одихинча, а также Е. Савицкого и В.Ф. Мотычко (⁴) в последнем из перечисленных районов; возрастное положение эффузивных траппов и щелочных базальтоидов было установлено наблюдениями Е. Л. Бутаковой (¹) и К. М. Шихориной в низовьях р. Маймечи, по долинам ручьев Хоготок и Ветвистый.

В территориальном отношении породы щелочно-ультраосновного комплекса тесно сопряжены с траппами, в связи с чем возрастное положение их, прежде всего, определяется соотношениями с эффузивными и гипабиссальными представителями последних; поскольку осадочные отложения здесь более молодые, чем верхняя пермь, в бассейне нижнего течения рр. Котуя и Маймечи отсутствуют, прямое определение возраста щелочно-ультраосновных пород оказывается в данном случае невозможным. Можно только считать, что траппы и породы щелочно-ультраосновного ряда близки по возрасту и принадлежат к одному тектономагматическому циклу, являясь различными его фазами. Этот цикл, начавшийся в конце перми, продолжался в триасе и закончился, по-видимому, еще до начала юры; главные фазы этого цикла приходятся на нижний триас.

Возрастные взаимоотношения пород щелочно-ультраосновного и траппового комплекса видны из следующего ряда фактов:

1. В долине р. Котуй, непосредственно ниже устья р. Медвежьей, дайки микродолеритов пересекают лавовую толщу, сложенную нефелиновыми базальтами и авгититами; при этом щелочные базальтоиды перекрывают маломощную пачку туфов этих пород, в свою очередь залегающих на туновских угленосных отложениях, скорее всего относящихся к верхней пермью.

2. В нижнем течении р. Маймечи, в долине ручьев Хоготок и Ветвистый, эффузивные щелочные базальтоиды перекрывают покровы базальтов и являются, следовательно, более молодыми.

3. В районе массива Одихинча карбонатные отложения синия и нижнего эмбрия, содержащие маломощные силлы долеритов, обнаруживают пегматическое залегание по отношению к выходу интрузии, что вызвано активностью щелочно-ультраосновной магмы в процессе формирования интрузивного тела. Пластовые залежи долеритов, наблюдавшиеся вблизи массива, дислоцированы согласно с вмещающими их синийскими и нижне-эмбрийскими отложениями и участвуют, таким образом, в диапировой структуре массива Одихинча, обусловленной активным воздействием щелочной магмы в момент внедрения.

4. Вблизи от контакта синийских отложений с щелочными породами массива Одихинча, по ручью Челно-Урях, маломощная залежь долеритов, согласно дислоцированная с вмещающими ее нижнекембрийскими метасоматитами и сланцами, пересечена маломощными крутопадающими жилами эгиритовых сиенитов.

5. По ручью Дьямо-Урях, непосредственно у контакта с интрузией Одихинча, пластовая залежь долеритов, имеющая вертикальное залегание, испытала интенсивное контактово-метасоматическое воздействие со стороны щелочного интрузива, перекристаллизована и имеет многочисленную мелкую вкрапленность пирита и отчасти пирротина.

6. Микроскопическое изучение долеритов из синийских и нижнекембрийских отложений, вмещающих интрузию Одихинча, показывает, что по мере приближения к ней в долеритах отмечаются проявления щелочного (натрового) метасоматоза, достигающие максимального развития в непосредственной близости от выходов щелочных пород.

Как видно из приведенных данных, эффузивы, слагающие, в нижнем течении р. Котуй, близ устья р. Медвежьей, свиту щелочных базальтоидов, древнее траппов, поскольку они пересечены жильными телами последних вместе с тем, в низовьях р. Маймечи, в долинах ручьев Хоботок и Ветвиный, эффузивные траппы перекрыты покровами щелочных базальтоидов. Таким образом, эффузивные представители траппов то моложе, то древнее покровов щелочных базальтоидов, что скорее всего следует объяснить близким по времени излиянием лавовых образований, связанных с трапповым и щелочноультраосновным комплексом. Ультраосновные и щелочные породы, входящие в состав сложных многофазных интрузий, несомненно моложе траппов, поскольку они пересекают пластовые залежи последних и вызывают на контакте с ними явления интенсивного щелочного метасоматоза.

Метасоматические изменения, связанные с воздействием на доломиты высокотемпературных щелочных растворов, сопряженных с внедрением ийолит-мельтейгитов, были изучены в ряде пунктов периферической зоны массива Одихинча. Исследованию подвергались жильные долериты, выходы которых расположены на различном расстоянии от контакта этого массива с вмещающими его доломитами. Установлено, что долериты, выходящие на дневную поверхность в 15 км от границы интрузии, не имеют сколько-нибудь заметных следов щелочного метасоматоза и в отношении минерального состава и химизма отвечают обычным разностям этих пород. Напротив, долериты, слагающие пластовую жилу, которая залегает в карбонатных породах синия, на расстоянии 0,1 км от границы интрузии (в особенности непосредственно приуроченные к этому контакту интрузии) и имеющие в связи с диапировой структурой массива Одихинча вертикальное или близкое к нему залегание, подверглись значительному метасоматическому изменению щелочного характера: в составе лабрадор замещается альбитом и нефелином, авгит — эгиритом, диопсидом с содержанием эгиритового компонента до 20%; появляется обильный биотит, обрастающий титаномагнетитом; по пироксену развивается зеленая роговая обманка; в промежутке между породообразующими минералами появляются мелкие зерна нефелина.

Нередко, особенно в случае маломощных жил, сложенных микроклиновыми долеритами, основная масса породы полностью замещена зеленоватым эгирит-диопсидом; первичная структура породы затухивается, и о ней можно только догадываться по наличию псевдоморфоз нефелина, полностью замещающего мелкие удлиненные таблицы плагиоклаза.

Химические анализы долеритов, испытавших щелочной метасоматоз, показывают заметный привнос щелочей, главным образом натрия, а также железа и титана, вынос магния и частично кремния, тогда как величина других окислов остается постоянной. В частности, сумма щелочей составляет 6,52% против 2,17% в долеритах, не подвергшихся щелочному

етасоматозу; при этом количество натрия возрастает почти в три раза равно 5,46% против 1,88% для долеритов, не затронутых щелочным етасоматозом.

Судя по взглядам большинства исследователей, формирование пород траппового комплекса охватывало промежутки времени от конца верхней перми до начала юры и в главной своей массе падало на нижний триас. Это касается ультраосновных и щелочных пород севера Сибирской платформы, то они в возрастном и территориальном отношении тесно сопряжены с траппами и должны поэтому в главной своей массе датироваться нижнетриасовым временем. Эта точка зрения находит свое подтверждение в том, что кимберлиты, связанные, по-видимому, как это показал автор настоящих строк ⁽³⁾, с наиболее поздними фазами ультраосновно-щелочного магматизма севера Сибирской платформы, также скорее всего датируются триасом; в то же время сколько-нибудь убедительные данные о юрском или еще более молодом возрасте кимберлитовых тел к настоящему моменту отсутствуют.

В связи с вышеизложенным представляет интерес определение абсолютного возраста пород щелочно-ультраосновного комплекса. Определения были произведены в Лаборатории геологии докембрия АН СССР, по аргоновому методу, под руководством Э. К. Герлинга; объектом исследования был флогопит из интрузий Одихинча, Кугда и Бор-Урях, а также из Гулинского массива. Всего было выполнено пять определений, три из которых для массивов Одихинча и Бор-Урях показали возраст в пределах 231—239 млн. лет, а два других — для Гулинской интрузии и массива Кугда, — соответственно 260 и 292 млн. лет. Среднее значение возраста флогопита из перечисленных интрузий равно 251,1 млн. лет, что отвечает нижнему или среднему карбону. Приведенная цифра не вяжется с геологическими данными, согласно которым возраст пород щелочно-ультраосновного комплекса не должен значительно превышать 175 млн. лет (начало триаса); разница в 75 млн. лет безусловно намного превышает ошибку определения и должна быть объяснена какой-то систематической ошибкой, причины которой в настоящее время еще неясны.

Отметим, что определения абсолютного возраста траппов из области развития щелочно-ультраосновных пород, в долине р. Котуй, проведенные также по аргоновому методу в Лаборатории геологии докембрия АН СССР, дали более достоверные цифры. Было произведено два определения — одно из мощной вертикальной дайки долеритов в доломитах синия, другое из маломощной, полого-секущей жилы базальта в туфах. Эти определения, с учетом возможных ошибок, показали 153—178 млн. лет, что отвечает концу перми—триасу и, следовательно, согласуется с геологическими материалами.

Приведенные выше данные являются, насколько известно автору, первыми для пород щелочно-ультраосновного комплекса и траппов севера Сибирской платформы. Определения абсолютного возраста этих пород необходимо продолжить, причем не только аргоновым, но и другими методами, с тем чтобы получить, по возможности, сходящиеся результаты.

Научно-исследовательский институт
геологии Арктики

Поступило
22 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Л. Бутакова, Тр. Научно-иссл. инст. геол. Арктики, 89, 201 (1956).
² Г. Г. Моор, Бюлл. техн. информ. Норильск. комб., № 5—6 (1947). ³ Г. Г. Моор, Изв. АН СССР, сер. геол., № 8, 40 (1957). ⁴ В. Ф. Мотычко, Информ. бюлл. Инст. геол. Арктики, № 1 (1957).

П. А. МЧЕДЛИШВИЛИ

О ВОЗРАСТЕ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ДИЛИЖАНСКОГО РАЙОНА АРМЕНИИ

(Представлено академиком А. М. Яншиным 14 VIII 1958)

В Армянской ССР, в районе курорта Дилижана, широко развиты континентальные отложения, содержащие пласты бурого угля значительной мощности. По стратиграфическому положению эти угленосные отложения несомненно относятся к третичной системе, но точный их возраст до настоящего времени еще не установлен и обычно трактуется в широких пределах. В 1957 г. из угленосных отложений Дилижанского района О. А. Асланян собрал остатки ископаемых растений, которые были переданы нам для изучения.

Остатки ископаемых растений представлены отпечатками листьев хорошей сохранности, и по ним определены следующие виды: *Glyptostrobus Ungeri* Heer, *Quercus furcinervis* Heer, *Q. cf. hamadriadum* Heer, *Quercus sp.* (вечнозеленый), *Quercus sp.*₂ (вечнозеленый), *Dryophyllum curticeleense* Sap., *Banksia hakeaefolia* Ett., *B. longifolia* Fried., *B. Ungerii* Ett., *Ostrya atlantidis* Ung., *Andromeda protogaea* Ung., *Rhamnus Decheni* Heer и *Eugenia Bogatschevii* Palib.

Общий комплекс флоры дилижанского месторождения угля, как видно из вышеприведенного списка, в основном представлен вечнозелеными элементами тропического и субтропического типа, отражающими в целом условия жаркого и сухого климата. Такой вывод подтверждается не только видовым составом данной флоры, но и общими морфологическими особенностями самих отпечатков листьев, имеющих в основном узкую, вытянутую форму с выпуклыми жилками, а также характерные для ксерофитов края и текстуру листа.

Присутствующие во флоре дилижанского месторождения угля листовидные формы *Ostrya* и *Rhamnus* не противоречат основному выводу о условиях жаркого и сухого климата времени произрастания настоящей флоры. Оба растения являются обычными спутниками ископаемых субтропических флористических комплексов, а *Ostrya* — типичный древнесредиземноморский элемент — встречается исключительно в сухолюбивых флористических комплексах.

По своему составу и экологическому характеру флора дилижанского месторождения угля обнаруживает сходство со всеми известными среднеолигоценовыми флорами Европы. К последним относятся флоры бассейнов р.р. Э. Фонтена, Цересты, Дэлотца, Альвернии, Равеля, Лезукса, Долет-Райота и Корента во Франции; флора Понте-Мессисимо, Паноне-Александрии, Сальцедо, Шавана, Монте-Пиано, Кадибона и Дева в Италии; флора Синско-поля, Тавра и Кочи на Балканском полуострове; флоры Гериго и Рогачева в Центральной Европе; флоры Флорсгейма, Визеша, Силос, Сальгаузена и Рокенберга в Германии; наконец, флоры полтавских песчанников — Могильно, Кремьянки, Арсеньевки, Карпики, Аджамки и «Лава» на Украине (6, 8).

Особенно же близкое сходство по соседству и экологическому типу флоры дилижанского месторождения угля обнаруживает со среднеолигоценовыми флорами Закавказья, флорами корбулевых слоев Торы и Ахалцихе в Грузии (2-4) и с флорами среднеолигоценовой части майкопской свиты Шаумяна и Хархалутского оврага в Азербайджане (1).

Все вышеперечисленные среднеолигоценовые флоры как Закавказья, как и Европы в генетическом и экологическом отношении отличаются необычайным однообразием и отражают условия жаркого и сухого климата. По видовому составу сопоставляемые флоры являются почти идентичными: разница между ними выражается лишь в количественных взаимоотношениях представителей отдельных родов. Поэтому флору дилижанского месторождения угля следует отнести к среднему олигоцену, тем более, что в ней встречаются все основные элементы, свойственные среднеолигоценовым флорам Грузии и Азербайджана.

Дополнительно к ним во флоре дилижанского месторождения угля встречается еще *Eugenia Bogatschevii*, описанная И. В. Палибиным из нижнеолигоценовых отложений Дарры-Дага в Нахичеванской автономной республике (5). Однако на этом основании не следует понижать возраст флоры дилижанского месторождения угля, так как первая находка этого вида в нижнеолигоценовых отложениях еще не говорит о том, что *Eugenia Bogatschevii* не может встречаться в более молодых отложениях олигоцена. Несомненно, что находка *Eugenia Bogatschevii* во флоре дилижанского месторождения угля является показателем более широкой амплитуды вертикального распространения этого вида. Это кажется тем более бесспорным, что нижнеолигоценовым флорам, за редким исключением, не свойственны узколистные склерофильные растения; флоры этого времени отражают условия более влажного климата и в отличие от среднеолигоценовых флор резко выявляют дифференциацию климатических условий в широтном направлении. Среднеолигоценовый возраст флоры дилижанского месторождения угля подтверждается и наличием здесь единственного вида каштанодуба — *Dryophyllum curticense*.

Представители этого рода впервые появляются еще в верхнем мелу — в эоцене. В дальнейшем, в палеоцене и нижнем эоцене, наблюдается постепенный расцвет этого рода, а в среднем эоцене *Dryophyllum* достигает зенита своего развития — появления многообразия форм. С верхнего эоцена отмечается резкий упадок роли каштанодуба; его остатки в верхнем эоцене в нижнем олигоцене встречаются редко, и лишь один вид — *Dryophyllum curticense*, — видимо, в виде рекуррентной формы, вновь получает широкое распространение в среднем олигоцене. В Сев. Америке этот вид сохраняется до нижнего миоцена (7), но в Евразии он не встречается выше среднего олигоцена.

Таким образом, на основании данных палеоботаники угленосные отложения Дилижанского района следует датировать средним олигоценом. Отсюда вытекает второй, не менее важный, вывод: углеобразование в Дилижанском районе Армении и в Ахалцихском районе Грузии происходило в сходных естественноисторических условиях и примерно одновременно. Возможно, что на юге Армении углеобразование началось несколько раньше, чем в Грузии, и что тут мы сталкиваемся с явлениями миграции фаций с юго-востока на северо-запад. Возможно также, что эти два района в олигоцене представляли единый бассейн угленакопления. Однако для ответа на эти вопросы и для более точного выяснения взаимоотношений континентальных третичных отложений Армении и Южной Грузии требуются дополнительные и более тщательные сборы палеоботанического материала.

Институт палеоботаники
Академии наук ГрузССР

Поступило
7 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1 Г. М. Касимова, Докл. Азерб. ССР, 8, № 8 (1952). 2 П. А. Мchedlishvili, Сообщ. АН ГрузССР, № 9 (1949). 3 П. А. Мchedlishvili, ДАН, 70, № 1 (1950). 4 П. А. Мchedlishvili, Систематика и география растений, 16 (1950). И. В. Палибин, Тр. Бот. инст. АН СССР, Флора и систем. раст., в. 6 (1947). Н. В. Пименова, Тр. Инст. геол. АН УССР, 12 (1937). 7 D. Axelrod, Stud. Late Tertiary Paleobotany, Carnegi Inst. Wash., Publ. 590 (1950). 8 P. Principi, str. d. Atti della Soc. di Sc. e Lett. di Genova, 5, fasc. IV (1940).

В. Ф. НИКОНОВ

АУТИГЕННОЕ ЖЕЛЕЗО, СЕРА, ОРГАНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД И БИТУМЫ В ОСАДКАХ МЕЗОЗОЯ ВОСТОЧНОГО ПРИУРАЛЬЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 20 IX 1958)

Общеизвестно, что окисное аутигенное железо и сульфаты окисленного органического вещества, и, как показывают исследования современных осадков, масштабы этого процесса даже за короткое время могут быть достаточно велики (¹, ²). Окисление органического вещества и восстановление при этом окисного железа и сульфатной серы — явление весьма распространенное и фиксируется многими исследователями (³, ⁴ и др.).

	Железо		Сера	C _{орг}	битумы	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
Олигоцен	25%	05%		04%	0004%	22%
Зацен	18	05		06	0002	18
Палеоцен	22	08		11	0007	23
Турон-дат.	17	06		12	0005	?
Сеноман		06	02	07	002	31
Альб		45	04	09	001	65
Апт		31	008	11	004	75
Баррем		34	014	10	002	71
Готерид		28	03	06	?	77
Валанжин		33	06	14	>008	85
в. юра		20	09	17	02	19

Рис. 1. Диаграммы средних концентраций аутигенного железа, серы, C_{орг} и битумов и соотношения Fe²⁺/Fe³⁺

Аутигенное железо, по мнению Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана Н. М. Страхова и др. (⁶), выпадает из раствора в виде окисного. Сера выщелачивается из областей сноса и накапливается в осадках первоначально в виде SO₄²⁻ (если она не мигрирует и не захороняется в составе органического вещества). При диагенезе осадков в результате окислительно-восстановительных процессов часть органического вещества разрушается, и, очевидно, тем быстрее, чем больше первоначальная масса окислителей, поэтому между этапами накопления аутигенного железа, серы и органического вещества наблюдается определенная зависимость.

Содержание аутигенного железа по разрезу мезозоя Приуралья возрастает от осадков верхней юры до сеномана, затем резко снижается и снова постепенно увеличивается вверх по разрезу, отражая два периода накопления его в осадках (см. рис. 1). Распределение C_{орг} тоже циклично, но содержание его, наоборот, максимально в породах с низкими концентрациями железа и снижается по мере нарастания массы последнего. Уменьшение количества органического вещества при увеличении валового содержания железа в отложениях тульского горизонта Подмосковского бассейна замечено Е. С. Тихомировой (⁷).

Сера, являясь одним из наиболее миграционноспособных элементов (¹¹, ¹²), выносилась и накапливалась в осадках во время крупных трансгрессий (юра-валанжин, альб, турон-олигоцен), т. е. когда железо мало подвижно. По всему разрезу высокое содержание серы (0,4 — 0,9%) свойственно глинистым толщам.

Концентрации битумов А вверх по разрезу от осадков юры до сеномана повышаются, чему соответствует увеличение содержания железа. В поро- от турона до олигоцена — с меньшим количеством железа, но высоким ержанием серы — концентрации битумов резко понижены. В осадках х возрастов накапливалось много сульфатов, в связи с чем и уменьшилось ержание битумов, так как нельзя сказать, что общее количество органи- кой массы было меньшим. В осадках от турона до олигоцена $C_{орг}$ не мень- чем в более древних отложениях.

Однако юра-валанжинские породы, богатые $C_{орг}$ и битумами, содержат го серы. Это объясняется тем, что она, как показывают анализы, со- жится в больших количествах в са- м органическом веществе. Сульфаты породах практически отсутствуют. гурон-олигоценовых осадках сера в авляющем количестве минеральная, ем свидетельствует и высокое содер- ние ее в виде сульфатов (в среднем 0,23% чистой серы).

Между сульфатной серой и битума- существует обратная зависимость; эчение концентрации сульфатов тветствует снижению количества гумов.

Содержание железа, серы, $C_{орг}$ и гумов в общем увеличивается к цент- льной части Ханты-Мансийской впа- ны, хотя максимальные количества их компонентов на фоне увеличения указанном направлении тяготеют к ладному борту ее (см. рис. 2). Мы при- дим лишь один рисунок, так как рас- еделение описываемых компонентов осадках различных возрастов отли- ется в основном в деталях. Только в спределении аутигенного железа на- юдается следующая картина: в гли- стых осадках максимальные концен- ции тяготеют к погруженной части, в счанистых — к бортовой.

Между содержанием битумов и соотношением $C/битумы$ существует ная взаимосвязь. Зсны максимальных значений их совпадают. По разде- большее соотношение свойственно глинистым породам, в осбенности турона до олигоцена. Минимальное значение соотношения тяготеет к ртовой части Ханты-Мансийской впадины. В центральной части ее, а кже районах, тяготеющих в сбрамлению, соотношение больше, т. е. сте- нь окисленности органического вещества в целом наименьшая в бортовой сти.

На участках с максимальным для данного возраста количеством серы е железа содержание $C_{орг}$ и битумов снижено. В этих случаях создаются иболее благоприятные условия для окисления органического вещества, так к в этом процессе сульфаты и окисное железо тесно связаны между собой 9).

Восстановленность по соотношению форм железа возрастает вниз по зделу соответственно увеличению битумов. Максимальное количество сстановленного железа свойственно осадкам сеномана и вниз по разрезу еньшается параллельно снижению общей массы аутигенного железа. о площади большая восстановленность в общем свойственна осадкам нты-Мансийской впадины, но участки с максимальным количеством

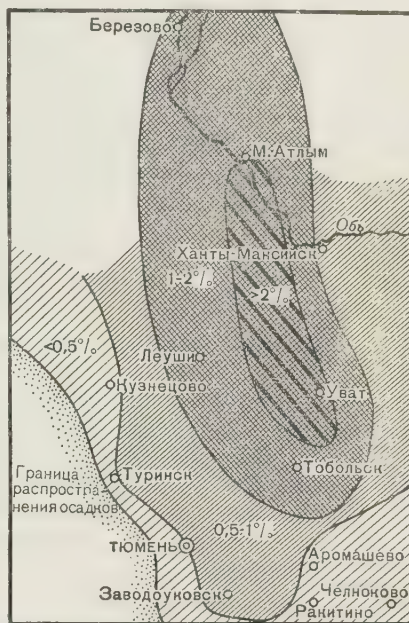


Рис. 2. Схема распределения органического углерода отложениях баррема

битумов и восстановленностью не совпадают. Между восстановленностью и содержанием $C_{орг}$ никакой связи не существует (см. рис. 1), что отмечено и И. А. Юркевичем (¹⁰), применявшим другой метод определения восстановленности.

Тюменское территориальное
геологическое управление

Поступило
19 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Старикова, ДАН, 106, № 3, 520 (1956). ² Н. Д. Старикова, ДАН, 108, № 5, 894 (1956). ³ Э. А. Остроумов, В. М. Шилов, ДАН, № 3, 501 (1956). ⁴ В. В. Вебер и др., Накопление и преобразование органических веществ в современных морских осадках, 1956. ⁵ А. Е. Ферсман, Избр. труды, Изд. АН СССР, 1955, стр. 682. ⁶ Н. М. Страхов и др., Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954, стр. 516. ⁷ Е. С. Тихомирова, ДАН, 117, № 4, 661 (1957). ⁸ А. А. Карцев и др., Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений, 1954, стр. 29. ⁹ В. А. Соколов, Минералогия газа и нефти, Изд. АН СССР, 1956, стр. 200. ¹⁰ И. А. Юркевич, ДАН, № 3, 648 (1956). ¹¹ Б. Б. Полянов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2, 3 (1955). ¹² А. И. Перельман, ДАН, 103, № 4, 669 (1955).

И. М. СУХОВ

О ВОЗРАСТЕ НЕМЫХ ТОЛЩ НИЖНЕГО ПАЛЕОЗОЯ В ПРИДНЕСТРОВЬЕ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 12 V 1958)

Несмотря на неодинаковые попытки определения возраста немых толщ нижнего палеозоя, обнажающихся в долине Днестра и его притоков от с. Генички (районного центра Молдавской ССР) до с. Вильямовки (Хмельницкая обл., Украинская ССР), мы не можем считать его твердо установленным. Это же время решение этого вопроса имеет большое значение для правильного освещения вскрытых за последние годы глубоким бурением отложений палеозоя на юге Бессарабии.

Не все благополучно и в отношении расчленения этих отложений хотя бы по литологическим признакам.

Ф. Вэскэуцану ⁽¹⁾ выделил в них несколько литологических комплексов, наиболее древними из которых оказались косоуцкие песчаники, расчленяющиеся непосредственно на докембрийском фундаменте, имеющем выход на дневную поверхность на Днестре у с. Косоуцы, Сорокского района. Над косоуцкими песчаниками располагаются зеленые сланцы, на них, в свою очередь, отложились атакские песчаники, наславчинские сланцы и фосфориты и, наконец, молодовские песчаники с окаменелостями верховордовика.

Л. Лунгерсгаузен ⁽²⁾ среди косоуцких песчаников ошибочно выделил группу сланцев под названием ломозовского горизонта, что позволило ему выделить дополнительно ольчедаевский и ямпольский горизонты. Всю залегающую свиту до молодовских песчаников под названием ущицкой группы по литологическим признакам расчленил на 17 единиц.

В дальнейшем попытки расчленения «немой» толщи палеозоя в приднестровском бассейне делались И. М. Суховым ⁽³⁾, Г. Х. Дикенштейном ⁽⁴⁾, Ф. Евсеевым ⁽⁵⁾; О. В. Крашенинниковой ⁽⁶⁾.

М. Ф. Сташук ⁽⁷⁾, давший наиболее полное литологическое описание интересующей нас толщи, делит ее на три свиты, включающие в общей сложности 16 горизонтов.

В строении нижнего палеозоя Приднестровья можно установить определенную закономерность: за песчаными отложениями следуют толщи зеленых хлоритовых сланцев. Цикл завершается осаджением ожелезненных зелено-бурых глинистых сланцев или, как это наблюдается для фосфоритосного наславчинского горизонта (переименованного Г. Х. Дикенштейном в миньковецкий), темно-зеленых, почти черных сланцев.

На основании этого всю толщу «немой» палеозоя Приднестровья можно разделить на серию горизонтов и свит (см. табл. 1), названия которых подобраны согласно опубликованным литературным источникам с учетом приоритета.

Опираясь на палеонтологически охарактеризованный горизонт молодовских песчаников и учитывая нахождение *Asaphus* sp. и плеченогих в наславчинских сланцах, Вэскэуцану определил возраст всей серии как верховордовикский, причем косоуцкие песчаники были им сопоставлены с глау-

конитовыми песчаниками Прибалтики, которые, по Ф. Б. Шмидту, относятся к тремадоку.

Б. В. Тимофеев ⁽¹¹⁾ в зеленых сланцах, залегающих под атакскими песчаниками, открыл споры из групп *Trachitriletes* и *Leiotriletes*, а также пленки *Laminarites antiquissimus* Eichw., что позволило ему и ряду других исследователей отнести косоуцкие песчаники к рифею, а вышележащие — вплоть до молодых песчаников, к нижнему кембрию. Таким образом, из разреза Приднестровья выпали средний и верхний кембрий и значительная часть ордовика. Это положение отражено, в частности, в последней сводке по нижнему палеозою Молдавской ССР ⁽⁴⁾.

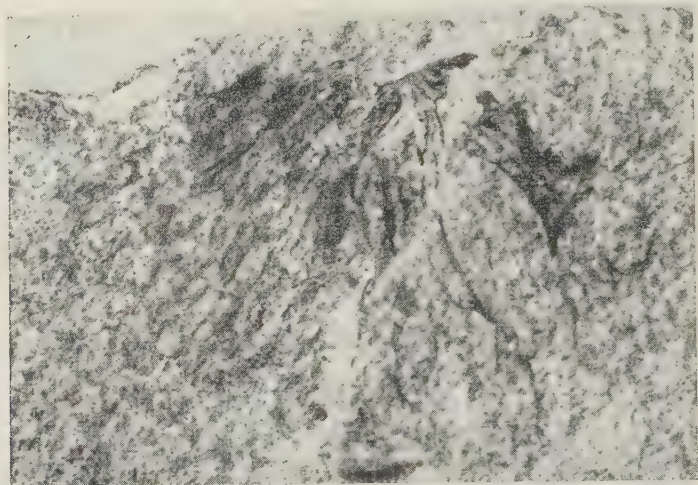


Рис. 1

Несколько лет назад Н. Н. Слудский обнаружил в атакских песчаниках, вскрытых в овраге «Ла извоаре», в с. Атаки, отпечатки, которые автор настоящей статьи были определены предварительно как *Dictyonema* (рис. 1). А. М. Обут подтвердил определение и указал, что диктионемы пространены от верхнего кембрия до нижнего карбона (визе). Таким образом, эта редчайшая находка дает возможность уточнить возраст атакских песчаников, а стало быть и всей толщи в целом. Во всяком случае возраст атакских песчаников должен быть не ниже верхнего кембрия, но может быть и моложе.

Не следует упускать из виду, что перерывы между молодовскими песчаниками (верхи ордовика) и нижележащими комплексами, а также между остальными свитами — судя по характеру осадков — имели сравнительно незначительную продолжительность. Перерыв между косоуцкими песчаниками и докембрийскими породами охватывает, несомненно, большой промежуток времени.

Следует отметить, что на поверхности докембрия в районе Днестровских порогов, у с. Косоуцы, еще в 1836 г. Г. Бледе обнаружил сильно метаморфизованные эффузивы ⁽¹⁾, которые в 1955 г. вновь были описаны А. И. Скурко ⁽⁷⁾. Докембрий, в том числе и эффузивы, перекрыты красной корой выветривания очень древнего происхождения ⁽¹⁰⁾. В свою очередь, кора выветривания трансгрессивно перекрыта отложениями нижнего палеозойского песчано-глинистой серии.

Учитывая эти факты, следует признать в метаморфизованных изверженных породах у с. Косоуцы аналоги эффузивной толщи рифея ⁽²⁾, установленной П. Л. Шульгой в Волини и Брестской обл. ⁽¹²⁾. В таком случае образование коры выветривания падает на кембрий, во время которого в Б

Схема стратиграфического расчленения ордовикских отложений Днестровского бассейна

Возрасту (в)	Лунгерсгаузен (*)		Лунгерсгаузен, Никифорова (по *)		Сухов (*)		Дикенштейн (*)		Евсеев (*)		Крашенинникова (*)		Стащук (*)		Предлагаемое подразделение					
															группы	субгруппы	ярусы	свиты	подсвиты (члены)	горизонты
																	Карадок	Студеницкая		Размыв
Песчаники Молодово					Песчаники Молодово															Молдовский
Зеленые сланцы	U ₁₇	Зеленые, частично синие сланцы	Сланцы Канилевки	Зеленые сланцы	Зеленые сланцы	Калюсская свита	Комаровский горизонт	Соколецкий горизонт	Бакотский горизонт	Канилевские слои	Песчано-алевролитовая свита	Студеницкий горизонт	Дуриковский горизонт	Кривчанский горизонт	Староушицкий горизонт	Кулешовский горизонт	Шебутинский горизонт	Филипповский горизонт	Канилевская	Комаровский (размыв)
	U ₁₆	Зеленые сланцы																		
	U ₁₅	Фиолетовые сланцы																		
	U ₁₄	Зеленовато-синие сланцы																		
	U ₁₃	Оливково-зеленые сланцы																		
	U ₁₂	Фиолетовые сланцы																		
	U ₁₁	Серицитово-хлоритовые сланцы																		
	U ₁₀	Фиолетовые сланцы																		
	U ₉	Зеленые сланцы																		
	U ₈	Темно-зеленые сланцы с фосфоритами																		
Сланцы Наславчи					Сланцы Наславчи															
Атакские песчаники	U ₇	Кварцево-полевошпатовые песчаники	Песчаники Джурджевки	Мерешовские сланцы	Мерешовские сланцы	Лядавская свита	Мерешовский горизонт	Ярышевский горизонт	Мерешовский горизонт	Слои Жвана	Песчано-глинисто-фосфоритовая свита	Миньковецкий горизонт	Джурджевский горизонт	Галайковский горизонт	Броницкий горизонт	Бернашевский горизонт	Жеребиловский горизонт	Ярышевская	Жванская	Галайковский
	U ₆	Зеленовато-бурые кремнистые сланцы		Атакские песчаники			Ярышевский горизонт					Миньковецкий горизонт	Джурджевский горизонт	Галайковский горизонт	Броницкий горизонт	Бернашевский горизонт	Жеребиловский горизонт			
	U ₅	Фиолетовые сланцы					Ираклиевский горизонт					Миньковецкий горизонт	Джурджевский горизонт	Галайковский горизонт	Броницкий горизонт	Бернашевский горизонт	Жеребиловский горизонт			
Зеленые сланцы	U ₄	Зеленые глауконитовые сланцы	Песчаники Бернашевки		Зеленые сланцы		Ираклиевский горизонт		Ярышевский горизонт			Миньковецкий горизонт	Джурджевский горизонт	Галайковский горизонт	Броницкий горизонт	Бернашевский горизонт	Жеребиловский горизонт			
	U ₃	Зеленые сланцы					Ломозовский горизонт					Миньковецкий горизонт	Джурджевский горизонт	Галайковский горизонт	Броницкий горизонт	Бернашевский горизонт	Жеребиловский горизонт			
	U ₂	Фиолетовые сланцы	Разнообразные сланцы Лядавы									Миньковецкий горизонт	Джурджевский горизонт	Галайковский горизонт	Броницкий горизонт	Бернашевский горизонт	Жеребиловский горизонт			
	U ₁	Зеленые сланцы										Миньковецкий горизонт	Джурджевский горизонт	Галайковский горизонт	Броницкий горизонт	Бернашевский горизонт	Жеребиловский горизонт			
Косоуцкие песчаники		Ямпольский горизонт	Ямпольский горизонт			Могилевская свита	Ираклиевский горизонт	Могилевская свита	Куриловецкий горизонт	Ямпольские слои	Песчано-аркозавая свита	Ямпольский горизонт						Могилевская	Косоуцкая	Косоуцкий
		Ломозовский горизонт	Ломозовский горизонт		Косоуцкие песчаники		Ломозовский горизонт		Ломозовский горизонт	Ломозовский горизонт		Ломозовский горизонт								
		Ольчедаевский горизонт	Ольчедаевский горизонт				Ольчедаевский горизонт		Ольчедаевский горизонт	Ольчедаевский горизонт		Ольчедаевский горизонт								

нии существовали континентальные условия, а образование песчано-гли-
ной серии нижнего палеозоя произошло в ордовике, как это и предпола-
гает Вэскуцану. Сильно метаморфизованные споры, обнаруженные
В. Тимофеевым, могли быть с успехом занесены с близлежащей суши,
они могли отложиться раньше и механически включиться в глинистые
породы сланцев вплоть до наставчинского горизонта с отпечатками ордо-
вских *Asaphus*.

Таким образом, в области развития классических разрезов нижнего
палеозоя на Днестре после извержения рифейских диабазов в течение
этого кембрия создавалась красноцветная кора выветривания. Начавшаяся
трансгрессия ордовикского моря в тремадоке образовала отложения
палеозойской свиты. В арениге, во время максимума трансгрессии была отложе-
на продуктивная фосфоритоносная (с подолитами) калюсская свита. Ушиц-
кая свита, соответствующая фландейло, характеризуется отложением
основного регрессивных комплексов песчано-алевритовых толщ. Наконец,
в результате небольшого импульса в карадоке сюда проникли воды, оста-
вшие комплекс студеницкой свиты, песчаный компонент которого —
пододевский горизонт песчаников, перекрытый палеонтологически оха-
рактеризованным силуром — сохранился в северной Бессарабии до наших
дней.

Молдавский филиал
Академии наук СССР

Поступило
20 I 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Бледе, Горн. журн., 1, 1 (1839). ² Г. Х. Дикенштейн, Тр. Моск.
г. Всес. научно-иссл. геол.-разв. инст., в. 3 (1953). ³ Т. Ф. Евсеев, Научн. зап.
Чернов. ун-та, 61 (1955). ⁴ А. Г. Завидонова, Бюлл. МОИП, отд. геол.,
1956). ⁵ О. В. Крашенинникова, Древние свиты западного склона украин-
ского кристаллического щита, К., 1956. ⁶ Л. Лунгерсгаузен, Тр. нефт. конфер.,
1958. ⁷ А. И. Проскурко, ДАН, 100, № 5 (1955). ⁸ М. Ф. Сташук, Гео-
л. журн., 17, в. 2 (1957). ⁹ И. М. Сухов, Развитие основных представлений о
геологическом строении Бессарабии. Автореферат диссертации, Кишинев, 1951. ¹⁰ И. М.
Сухов, Сборн. Кора выветривания, в. 1 (1952). ¹¹ Б. В. Тимофеев, ДАН, 86,
6 (1952). ¹² П. Л. Шильга, ДАН, 80, № 1 (1951). ¹³ Th. Văscăuțanu,
n. Inst. Geol. al României, 15 (1931).

И. М. ГОЛОВАНОВ

О НАХОДКЕ ХАНТИТА В МЕСТОРОЖДЕНИИ КУРГАШИНКАН (УзССР)

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 14 VIII 1958)

Новый минерал хантит $Mg_3Ca(CO_3)_4$ ромбической сингонии впервые был открыт и описан Г. Т. Фостом в 1953 г. в месторождении магнезита Каррент Крик, штат Невада, США ⁽²⁾. По своим физическим свойствам, химическому составу и структуре хантит четко отличается от других минералов группы карбонатов магния и кальция.

В США, кроме месторождения Каррент Крик, хантит обнаружен также Г. Т. Фостом в образцах, полученных от Г. С. Ловеринга, в Главном объединенном руднике, Эурека, штат Итака ^(2, 4). В 1953 г. хантит был установлен в Венгрии в руднике Дорог В. Кобленц и Э. Немец ⁽⁵⁾ в образце, ранее описанном как механическая смесь кальцита и магнезита. Во Франции этот минерал был описан в виде «горного молока» ⁽¹⁾. В последнее время Г. Т. Фостом и Е. Каллаган ⁽⁴⁾ было установлено, что многие минералы из Каррент Крик, описанные под названием «доломит-магнезитовая серия твердых растворов», оказались хантитом. Последний, видимо, должен иметь более широкое распространение в природе. Однако все описанные находки хантита ограничиваются вышеперечисленными. Для территории СССР этот минерал описывается впервые.

Хантит найден автором данной статьи на свинцово-цинковом руднике Кургашинкан в Алмалыкском рудном районе (УзССР) в виде жилок мощностью от 1 до 3 см в коре выветривания слабо серпентинизированных доломитов D₃. Кроме того, на основании химического анализа и рентгенограмм удалось установить хантит также в образце из месторождения Такфон (ТаджССР), переданном А. Д. Даниловой для детального определения. При дальнейшем описании автор касается только кургашинканского хантита, за исключением химического анализа хантита из Такфона, приводимого для сравнения.

Хантит встречен в плотных колломорфных массах, заполняющих трещины. По внешнему виду он неотличим от обычного магнезита и очень напоминает также обыкновенный писчий мел. Цвет минерала белый, бледно-розовый, твердость низкая порядка 2—2,5, легко полируется и режется ногтем. Несмотря на низкую твердость, хантит довольно хрупкий: при ударе распадается на угловатые вытянутые обломки с плоскораковистой поверхностью. Высокая гигроскопичность материала не позволила точно определить его удельный вес. Приблизительный удельный вес хантита, определенный в калиброванном наборе жидкости Туле, оказался в пределах 2,65—2,70. Удельный вес хантита, по Г. Т. Фосту ⁽²⁾, 2,696 при 4°. Хантит легко растворяется с шипением (в отличие от магнезита) в 20% HCl при 20°. При воздействии на минерал реактива Мейгена окрашивания не наблюдается. Перед паяльной трубкой не плавится, при длительном нагревании осколок минерала покрывается рыхлым порошком окисей магния и кальция.

Оптическое изучение шлифов хантита в проходящем свете очень мало огаает целям диагностики минерала. Тонкоагрегатное строение материала-размер частиц которого не превышает нескольких микронов, не позво-

Таблица 1

Рентгенограммы хантита ($Fe =$ антикатод, $D_{\text{кам}} = 66,0$ мм, $d_{\text{ст}} = 0,9$ мм, экспозиция 250 ма час

№ п.	Хантит из Кур- гашинокана		Хантит по Г. Т. Фосту (?)		№№ п. п.	Хантит из Кур- гашинокана		Хантит по Г. Т. Фосту (?)	
	I	d	I	d		I	d	I	d
1	—	—	1	5,69	23	1	1,423	2	1,423
2	—	—	1	4,81	24	1	1,390	2	1,403
3	—	—	1	4,16	25	—	—	2	1,378
4	—	—	1	3,67	26	1	1,350	2	1,360
5	4	3,10	1	3,15	27	2	1,324	3	1,322
6	—	—	4	2,91	28	3	1,307	4	1,311
7	10	2,829	10	2,838	29	1	1,285	1	0,284
8	1	2,592	6	2,580	30	1	0,267	1	1,263
9	2	2,437	6	2,444	31	3	1,247	4	1,245
10	2	2,374	6	2,388	32	2	1,229	3	1,222
11	—	—	4	2,298	33	1	1,184	3	1,179
12	5	2,171	6	2,204	34	2	1,169	1	1,167
13	9	1,966	8	1,986	35	2	1,149	1	1,148
14	1	1,918	2	1,900	36	4	1,136	2	1,131
15	1	1,837	2	1,800	37	2	1,100	1	1,081
16	—	—	2	1,803	38	—	—	6	1,010
17	10	1,763	8	1,769	39	—	—	4	0,9771
18	—	—	2	1,708	40	—	—	3	0,9538
19	8	1,585	6	1,590	41	—	—	2	0,9478
20	1	1,526	3	1,529	42	—	—	2	0,9297
21	3	1,483	6	1,488	43	—	—	2	0,9176
22	2	1,457	4	1,453	44	—	—	2	0,8971

ет замерить точные оптические константы. Заметно только, что вся масса минерала, в тонких шлифах почти прозрачная, агрегативно поляризует и отличается сильным двупреломлением.

В табл. 1 приводятся рентгенограмма хантита из Кургашинокана (снята Л. А. Соколовой под руководством С. Т. Бадалова) и из Каррент Крик, имеющее большое сходство.

Автор не счел необходимым вводить в табл. 1 рентгенограммы доломита, магнезита, кальцита, арагонита и фатерита, чтобы показать их отличие от кургашиноканского хантита. Сходство последнего с хантитом Каррент Крик достаточно большое, а в своей работе Г. Т. Фост (?) , приведя для сравнения хантитом рентгенограммы всех перечисленных карбонатов, вполне убедительно доказал структурную индивидуальность хантита как нового минерального вида.

Химические анализы хантита из Кургашинокана, Такфона (ТаджССР), Каррент Крик (США) и Дорог (Венгрия) сведены в табл. 2.

Таблица 2

Химические анализы хантита

Компонент	Кургашинокан (УзССР)	Такфон (ТаджССР)	Каррент Крик, (Нева- да, США) (?)	Дорог (Вен- грия) (?)
MgO	36,00	33,81	34,09	33,49
CaO	13,53	13,00	15,42	13,71
MnO	—	—	0,001	—
SiO ₂	—	0,42	0,06	2,59
Fe ₂ O ₃	—	0,58	—	0,05
CO ₂	49,72	42,86	48,85	43,98
SO ₃	—	3,02	—	—
H ₂ O ⁺	1,14	1,98	0,86	3,19
H ₂ O ⁻		4,08	0,47	2,37
Сумма	100,39	99,75	99,751	99,38

Химический анализ кургашиноканского хантита был выполнен П. Л. Игудько. Данные химического состава минерала из Такфона, ранее точно определенного, были получены от Л. Д. Даниловой. Как видно из таблицы 2 содержание компонентов хантита из Кургашинокана довольно близко совпадает с таковыми для эталонного хантита из Каррент Крик.

Спектральный анализ минерала (Лаборатория треста «Средазцветразведка», аналитик З. М. Лопотт) дал следующие результаты: очень сильные линии — Mg, Ca, сильные — Si, с редкие — Pb, Sr, слабые — Mn, Cu, Na, очень слабые — Ti, Ba.

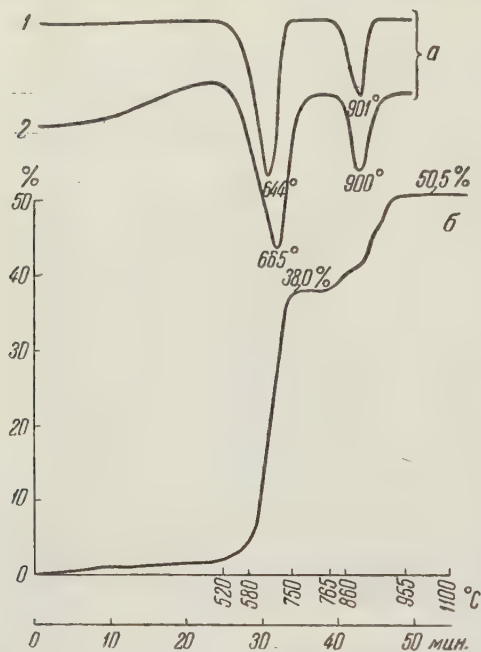


Рис. 1. Кривые нагревания хантита (а). 1 — из Каррент Крик по Г. Т. Фосту (2), 2 — из Кургашинокана и кривая изменения веса при нагревании кургашиноканского хантита (б)

Характерно, что спектральный анализ хантита из Каррент Крик выявил почти тот же комплекс химических элементов в количестве около сотых долей процента: Si, Fe, Sr, Ba, Ti, Al, Mn, B — исключением свинца и меди, содержание которых в кургашиноканском хантите является обычным для минералов рудника Кургашинокан.

На кривой нагревания кургашиноканского образца (рис. 1, а) проявлено два эндотермических эффекта: 1-й более резко выраженный, с максимумом при 665°C, 2-й слабее, с максимумом при 900°C, отвечающие соответственно диссоциации карбоната магния и карбоната кальция. По сравнению с хантитом из Каррент Крик 1-й эндотермический эффект кургашиноканского хантита несколько сдвинут в сторону небольшого увеличения температуры; 2-е пики по своим температурам полностью совпадают.

На кривой изменения веса минерала при нагревании (рис. 1, б), которая имеет полное соответствие кривой нагревания по температурным интервалам эффектов, общая потеря веса регистрируется в 50,5%, что подтверждает данные химического анализа кургашиноканского хантита. За время 1-го эффекта — диссоциации карбоната магния — теряется 38,0% углекислого газа от общего веса минерала; 2-й эффект — диссоциация карбоната кальция — отвечает 12,5% потери общего веса. Отношение этих количеств $38,0 : 12,5 \approx 3 : 1$. Такое соотношение $3\text{MgCO}_3 : 1\text{CaCO}_3$ подтверждает введенную Г. Т. Фостом (2), на основании химического анализа, формулу хантита: $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 = \text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$.

Найденный на руднике Кургашинокан хантит ассоциирует в коре выветривания серпентинизированных доломитов с гидромагнезитом и опалом, причем опал часто пропитывает минерал вдоль сети тонких трещин, а гидромагнезит наблюдается в пустотах хантита в виде мельчайших кристаллов. Условия нахождения хантита указывают на гипергенный характер образования, связанный с циркуляцией поверхностных вод по трещинам в коре выветривания серпентинитов, в среде, характеризующейся значительным общим преобладанием магния над кальцием, что и нашло свое отражение в химическом составе минерала.

Хантит, вероятно, является значительно более распространенным минералом, чем это до сих пор считалось, но при минералогических исследованиях он пропускаться или принимался за магнезит. Не исключена возможность

ость, что он может быть породообразующим минералом в серии доломит-агнеситовых осадочных пород, а также распространенным продуктом выветривания пород доломитового ряда и серпентинитов.

В заключение автор выражает благодарность С. Т. Бадалову за помощь в работе.

Институт геологии
Академии наук УзССР

Поступило
14 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ G. Baron, S. Caillere, R. Lagrange, T. Pobeguín, C. R., 245, 1, 92 (1957). ² G. T. Faust, Am. Mineral., 38, № 1—2, 4 (1953). ³ G. T. Faust, Callaghan, Bull. Geol. Soc. Am., 59, 11 (1948). ⁴ G. T. Faust, E. Callaghan, Bull. Geol. Soc. Am., 69, 353 (1958). ⁵ V. Koblenz, E. Nemecz, Földtani özlöny, 83, № 10—12, 391 (1953).

Д. Г. САПОЖНИКОВ и А. И. ЦВЕТКОВ

ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ДНЕ
оз. ИССЫК-КУЛЬ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 18 VIII 1958)

Среди донных отложений оз. Иссык-Куль особое внимание привлекают карбонатные новообразования, встречающиеся в изобилии в прибрежной зоне. Впервые они упоминаются в работе В. П. Матвеева ⁽¹⁾, назвавшего их известковыми инкрустациями.

Результаты первых анализов, проведенных в Институте геологических наук АН СССР в 1948 г., показали, что эти образования состоят из углекислого кальция и значительного количества воды. Эти данные позволили одному из авторов (Д. Г. Сапожников) высказать предположение, что в состав новообразований входит гидрокарбонат кальция. Дальнейшие исследования подтвердили эти предположения.

Карбонатное вещество новообразований чаще всего нарастает в виде шапки на глыбы, лежащие на дне, или покрывает поверхность выходов и стенки трещин в породах, располагающихся у уреза воды в зоне приобья. При этом возникают неправильные формы, отражающие неровности поверхности субстрата.

Часто можно видеть новообразования караваеобразной и кочкообразной формы, самостоятельно возникшие на дне и не нарастающие на какие-либо породы. Величина таких тел не превышает 0,5 м в поперечнике.

Вещество новообразований представляет собой твердую известковистую породу, дырчатую, пористую, покрытую неровностями, неправильными бугорками и извилистыми валиками, разделенными причудливыми углублениями, переходящими в сквозные отверстия. В целом описываемые тела напоминают отдельные разности известкового туфа. Иногда наблюдается отдаленное внешнее сходство с органогенными образованиями.

Карбонат включает в себя песчаные зерна, раковинки моллюсков и их обломки, гравийные частицы, а иногда мелкие обломки пород, первоначально лежащие на дне. Все эти включения со всех сторон окружены карбонатным веществом, цементирующим породу.

Карбонатный материал неоднороден, в нем выделяются участки, сложенные сероватой, матовой, как бы сливной разностью наряду с участками, состоящими из более светлого тонкозернистого вещества. Местами намечается отчетливая полосчатость, обусловленная чередованиями этих двух разностей карбоната, параллельная в общем поверхности тела.

Карбонатное вещество пронизано мелкими пустотами и порами, обычно располагающимися без всякого порядка. В нем не удается наблюдать каких-либо следов органогенной текстуры. Поверхность новообразований неровная, покрытая, как сыпью, мелкими бугорками до 0,5 мм высоты. Она свободна от тканей растительного или животного вещества, но иногда бывает покрыта тончайшей (в доли миллиметра) слизистой пленкой, состав и происхождение которой остаются неизвестными. Возможно, что она аналогична пленке, развитой на поверхности всех предметов, лежащих на дне озера в его прибрежной части.

Описываемые новообразования развиты преимущественно в прибрежной части озера и не спускаются на значительные глубины. Они известны из различных частей озера, однако преобладают в зоне открытых частей берега и не были встречены в заливах поблизости от устьев крупных притоков. На дне озера встречается множество мелких обломков такого же пористого и дырчатого известкового вещества, возникших в результате разрушения более крупных тел. Часть обломков выносятся волнами на берег, образуя угловатые куски и округлую гальку.

Таблица 1

Результаты химического анализа светлой карбонатной составляющей донных отложений оз. Иссык-Куль

Оксиды	Светлый карбонат (анализ 1945 г.)			Средняя проба светлого карбоната (анализ 1958 г.)	
	вес. %	пересчет на 100%, без нераств. остатка и H_2O^-	мол. колич.	вес. %	мол. колич.
Нераств. ост.	2,11	—	—	0,79	—
R_2O_3	0,24	0,25	—	—	—
CaO	46,58	49,33	0,880	49,30	0,880
MgO	0,21	0,22	—	—	—
CO_2	36,43	38,58	0,877	38,96	0,884
H_2O^-	5,30	—	—	—	—
H_2O^+	10,98	11,62	0,646	11,61	0,645
Сумма	101,85	100,0		100,66	

В шлифе карбонатные новообразования представляются явно двухфазными. С одной стороны — это зерна обычного кальцита, с характерными этому минералу оптическими свойствами, с другой — тонкодисперсное вещество с резко меньшим, чем у кальцита, но все же достаточно высоким преломлением (желтые и оранжевые цвета интерференции). Это второе

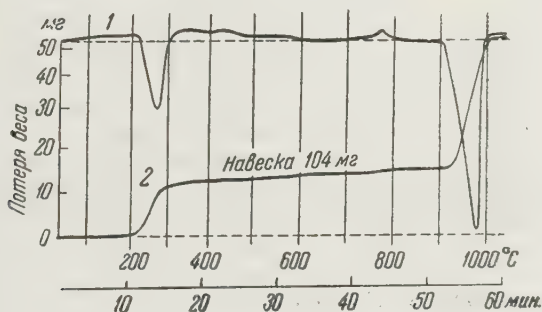


Рис. 1. Дифференциальная кривая нагрева (1) и сопряженная с ней кривая изменения веса (2) карбоната из донных отложений оз. Иссык-Куль

вещество, кроме того, образует округлые в разрезах (до 0,5—1,0 мм в диаметре) чистые кристаллические выделения, в которых хорошо определяются его оптические свойства. Некоторые из таких разрезов, с серой, переходящей к полному угасанию интерференционной окраской, внешне очень похожи на кварц. В таких случаях $N_m = 1,545 \pm 0,003$, а в сходящемся направлении наблюдается темный крест и положительный оптический знак. В дру-

гих разрезах, наоборот, цвета интерференции высокие, до зеленого второго порядка, причем максимальный показатель преломления здесь $N_g = 1,590 \pm 0,003$, $N_p = 1,545 \pm 0,003$, т. е. равняется N_m . Темный крест в разрезах перпендикулярных оптической оси, не остается неподвижным при вращении столика микроскопа, а несколько смещается, что указывает на возможную двусосность минерала (малый угол оптических осей). Это карбонатное вещество преобладает над кальцитом.

При обработке новообразований соляной кислотой они дают нерастворимый остаток, количество которого в разных случаях варьирует, достигая иногда 20—22%. Отобранные пробы белого карбоната растворяются лучше, нацело или при минимальном нерастворимом остатке.

Таблица 2
Интенсивности линий на рентгенограммах (I) и межплоскостные расстояния (d) исследованных веществ

Карбонат до нагревания*		Карбонат после нагревания до 400°		Эталонный кальцит	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
3	5,54	10	3,01	10	3,02
3	4,76	5	2,49	5	2,49
9	4,49	7	2,28	6	2,277
9	3,15	8	2,09	7	2,08
8	2,90	8	1,910	8	1,912
5	2,514	8	1,869	9	1,869
4	2,28	3	1,599	6	1,601
10	2,17	4	1,522	6	1,520
4	1,989	4	1,440	5	1,440
6	1,940	5	1,154	6	1,152
10	1,926	7	1,046	10	1,044
4	1,811				
7	1,770				
7	1,746				
3	1,553				
3	1,480				
5	1,443				
5	1,423				
5	1,358				
5	1,303				
3	1,254				
3	1,236				
4	1,164				
4	1,149				
4	1,135				
4	1,100				
4	1,083				

* Данные для непрокаленного карбоната исправлены по снимку смеси его с NaCl.

($N_g = 1,545$, $N_p = 1,460$ для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $N_g = 1,605$, $N_p = 1,530$ для $\text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

На рис. 1 приведена термограмма нашего карбоната: сопряженные кривые нагревания и изменения веса. В полном согласии с данными химических анализов обе кривые показывают наличие в карбонате высокотемпературной воды, удаляющейся скачкообразно в интервале 200—300°. Эта отнюдь не адсорбционная. Небольшой экзотермический пик при 76° поскольку он сопровождается потерей веса пробы, по-видимому, обусловлен сгоранием органической слизистой пленки, обволакивающей осадок, о которой говорилось выше. Большой эндотермический эффект с началом при 900° — результат диссоциации CaCO_3 .

Рентгеновские данные нашего карбоната до нагревания и после на

ния до 400° в сопоставлении с данными для эталонного кальцита приведены в табл. 2.

Совокупность приведенных фактических данных с полной определенностью указывает на то, что карбонатные новообразования со дна оз. Иссык-Куль в значительной части сложены интенсивно гидратированным кальцием, который в условиях хранения на воздухе является относительно стойким минералом. Подобные образования до сих пор не были описаны.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
29 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Матвеев, Тр. Киргизск. эксп. СОПС АН СССР, 1935. ² J. Johnson, H. E. Merwin, E. D. Williamson, Am. J. Sci., 41, 473 (1916).

Л. С. КУЛАКОВА

О МИНЕРАЛЬНОМ СОСТАВЕ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ЮЖНОГО КАСПИЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 21 V 1957)

Южную часть подводного склона восточного побережья Каспийского моря В. П. Батурин⁽¹⁾ относит к цирконово-дистеново-роговообманково-эпидотовой или, сокращенно, челекенской терригенно-минералогической провинции, питание которой, по его мнению, связано с размывом красной цветной толщи Челекена. С. Г. Саркисян⁽⁴⁾ выделяет восточное побережье

Каспийского моря как провинцию, характеризующуюся роговой обманкой, свежим эпидотом, гранатом с присутствием иногда дистенов, слюд и ставролита. По работам Д. М. Сулейманова⁽⁷⁾ рассматриваемый район попадает в следующие терригенно-минералогические провинции: 1) прибрежные участки от широты г. Красноводска до Чикишляра располагаются в пределах Чикишляр-Красноводской терригенно-минералогической провинции, названной им слюдисто-амфиболовой и характеризующейся присутствием биотита, мусковита, амфиболов, циркона, рутила и ангидрита; 2) более глубоководные участки, лежащие севернее о. Огурчинского, попадают в эпидото-слюдистую провинцию; 3) южнее о. Огурчинского располагается пироксено-амфиболовая провинция с присутствием магнетита — ильменита.

Восточным отрядом Морской геологической экспедиции Института геологических наук АН СССР в 1951—1953 гг. производилась грунтовая съемка подводного склона восточного побережья Южного Каспия до глубины 50—70 м. С целью выяснения вещественного состава современных осадков были произведены минералогические анализы образцов поверхностного слоя грунтов и образцов коренных пород, выходящих на дне. Всего было проанализировано 95 образцов. Минералогический анализ про-

изводился по методу АзНИИ с предварительным удалением карбонатов и последующим минералогическим анализом алевритовой фракции. Анализы производились сотрудниками АзНИИ Г. Ю. Романовой и Г. И. Османовой.

На подводном склоне восточного побережья Южного Каспия распространены различные типы грунтов, от грубозернистых ракушечно-оолитовых песков до тонких карбонатных илов. Осадки этого участка склона харак-

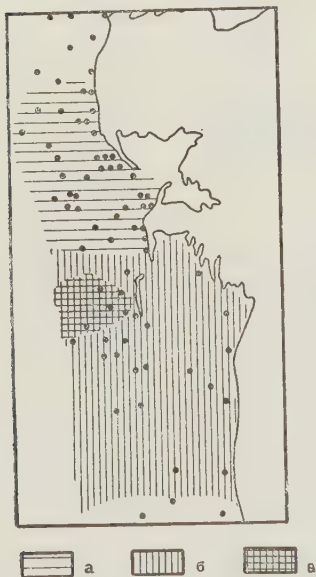


Рис. 1. Карта терригенно-минералогических провинций. Точками обозначены местоположения исследованных образцов: а — Красноводская, б — Чикишлярская, в — Приогурчинская провинции

изуются высоким содержанием карбоната кальция, который присутствует здесь в виде пелитоморфного ила, многочисленной и разнообразной целой и битой ракушки, микрофауны, оолитов и конкреций, образованных сцементированной ракушкой и оолитовыми зернами, а также корки современной цементации.

Северные участки подводного склона от мыса Кара-Сенгер до банки Ильского в пределах охваченных грунтовой съемкой глубин (до 50—70 м)

покрыты грубозернистыми осадками: желтым разнотельным ракушечно-оолитовым илестком с гравием, галькой, различной целой и битой ракушкой, которая иногда образует почти чистые россыпи. На подводном продолжении Красноводского полуострова обнажаются плиты ракушечно-оолитовых известняков, а у полуострова Челекена имеют место выходы глин. Участки подводного склона южнее широты вулкана Зеленый бугор покрыты серым и светло-серым карбонатным илом. Западнее о. Огурчинского, на глубинах 20—25, 30—35 м и больше отлагаются мелкозернистые грунты — ил и песчаный ил.

Мы произвели минералогический анализ различных типов грунтов всего района исследования (рис. 1). Как показали данные анализов, содержание легкой фракции в алевритовой части осадка колеблется от 75—80% до 100%. В состав легкой фракции входит кварц, полевые шпаты, обломки пород, иногда хлорит и глауконит. В составе тяжелой фракции обнаружены: авгит, диопсид, роговая обманка, тремолит, актинолит, биотит, зеленая

слюда, циркон, рутил, турмалин, гранат, барит, целестин, дистен, силлиманит, ставролит, титанит, цоизит, эпидот, пирит, глауконит.

Содержание и распределение отдельных минералов тяжелой фракции алевритовой части осадка представлены на рис. 2.

Рассматриваемый район характеризуется отсутствием речной сети. Питание терригенными компонентами осадков подводного склона восточного побережья Южного Каспия происходит за счет разрушения берегов абразией, размыва выходящих на дне коренных пород — известняков и глин, выбросов грязевых вулканов банки Ливанова, банки Жданова, банки Губкина и банки Грязный вулкан, расположенных в этом районе (^{3, 5, 6}), а также приноса материала эоловым путем.

При анализе построенных нами карт распространения минералов намечаются два самостоятельных района, имеющих различные питающие про-

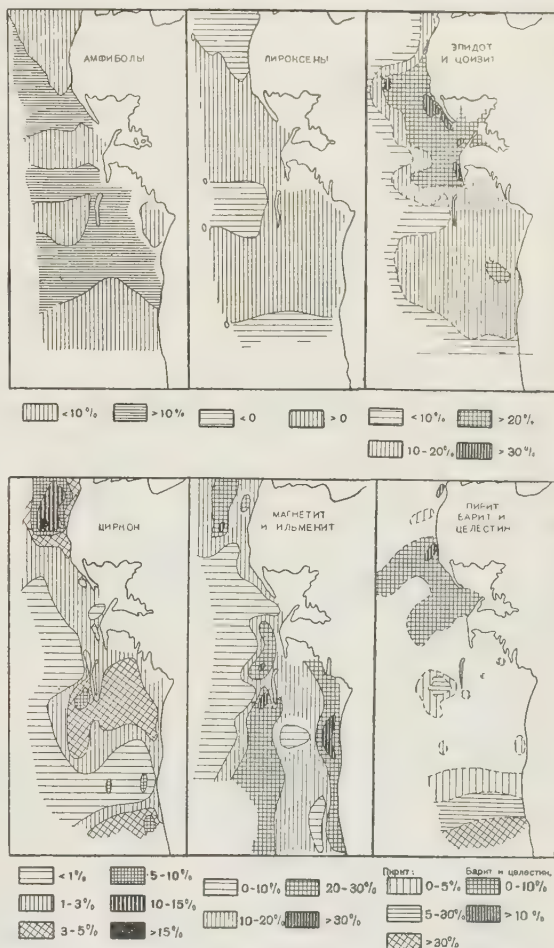


Рис. 2. Карты распределения и содержания минералов в современных осадках восточного побережья Южного Каспия

винции. Северный район охватывает южную часть подводного склона Красноводского полуострова, участки дна, прилегающие к Красноводскому заливу и подводный склон полуострова Челекена. Северной границей ему является сравнительно мелководный подводный выступ, о контурный изобатами 30, 40 и 50 м и являющийся подводным продолжением погружающегося Куба-Дага.

Южная граница проходит по южному склону подводного продолжения полуострова Челекена. Этот район получает минеральное питание от раз-

Таблица 1

Вещественный состав образцов известняка и глины, собранных на подводном склоне Красноводского полуострова и Челекена

	Обр. № 2138, известняк	Обр. № 2114, известняк	Обр. № 1978, известняк	Обр. № 1850, глина	Обр. № 1892, глина
Механический состав					
Фракция >0,25 мм	2,5	5,93	20,0	—	0,19
0,25—0,10 мм	7,5	6,66	51,25	0,38	4,09
0,10—0,01 мм	8,75	30,83	22,50	1,87	7,54
<0,01 мм	81,25	56,68	6,25	97,75	91,18
Химический состав					
Нерастворимая часть	4	6	4	79,8	77
Содержание карбонатов	96	94	96	20,2	23
Минералогический состав					
а) Легкая фракция	85,72	89,19	88,89	93,34	88,72
Квацц	50	50	32	52	41
Полесые шпаты	25	30	14	21	13
Хлорит	—	—	<1	—	—
Обломки пород	25	20	53	27	46
б) Тяжелая фракция	14,28	10,81	11,11	6,66	11,28
Роговая обманка	8	4	6	6	8
Тремолит	—	—	3	2	6
Актинолит	—	—	3	4	5
Аегит	—	—	<1	1	—
Биотит	3	7	2	8	7
Зеленая слюда	3	14	—	—	—
Брукит	—	—	неск. зерен	—	—
Барит	—	—	2	3	—
Целестин	—	—	7	2	4
Гранат	5	2	—	—	—
Глауконит	—	<1	—	—	—
Дистен	—	<1	1	—	—
Лимонит	10	12	5	4	7
Магнетит	40	15	6	16	12
Ильменит	—	—	—	—	—
Турмалин	4	4	1	—	—
Титанит	1	—	2	—	—
Рутил	—	<1	1	—	—
Ставролит	2	1	1	одно зерно	<1
Циркон	10	12	2	—	2
Цоизит	7	20	25	22	26
Эпидот	—	—	—	—	—
Выветрелые зерна	7	6	29	31	22

лен ракушечно-оолитовым известняком. Образцы №№ 1850 и 1892 взяты с глубин 10 и 11,3 м вблизи полуострова Челекена и представлены глиной.

Для этой Красноводской терригенно-минералогической провинции (рис. 1, а), характерно высокое содержание эпидота и цоизита (больше 20%), роговой обманки (до 10%) при обязательном присутствии пироксенов, тремолита и актинолита, а также барита, целестина и титанита, которые не встречаются в осадках более северных и южных участков склона. Южная часть подводного склона выделяется во вторую терригенно-минералогическую провинцию, названную нами Чижишлярской (рис. 1, б). Минеральное питание этого района происходит за счет размыва берегов и приносимого золотого материала с суши.

рушения пород, слагающих Красноводский полуостров, северное крыло Куба-Дага и выходящих в районе Красноводска на полуостровах Шах-адам и Уфра изверженных пород, представленных кварцево-диоритовым порфиритом, кварцевослюдистым диоритом, кварцевым порфиром и мусковитовым гранитом ⁽²⁾. Поступление в осадок ряда основных минеральных компонентов и аксессуарных минералов связано также с размывом выходящих в районе Красноводского полуострова на берегу и обнажающихся на дне древнекаспийских известняков и в районе Челекена — глин. Данные о вещественном составе этих пород приведены в табл. 1. Образец № 2138, взятый в море, против м. Кара-Сенгер на глубине 35 м, представляет собой валун из ракушечно-оолитового известняка; образец № 2114 взят в море несколько южнее станции 2138, на глубине 34 м и представляет также обломком ракушечно-оолитового известняка. Образец № 1978 взят на глубине 20 м против Красноводской косы и представ-

В тяжелой фракции осадков этого участка склона увеличивается содержание роговой обманки (больше 10%), слюды, магнетита и ильменита, являются пироксены и также присутствуют эпидот и цоизит, но содержание их уменьшается. Кроме того характерно высокое содержание пирита. К западу от острова Огурчинского обособляется самостоятельный район (рис. 1, в). Здесь отдельными изолированными друг от друга пятнами среди мелкозернистых отложений ракушечно-оолитового песка и ракушки встречаются песчанистый ил и ил, причем появление этих тонкозернистых осадков не связано с отрицательными формами рельефа.

На берегу острова нами встречены глинистые гальки, имеющие плоскую, округлую или овальную форму. Минеральный состав осадков этого района отличается от прилежащих к нему участков дна. Так, здесь отмечается большее по сравнению с окружающими осадками содержание ряда минералов: циркона, слюды, магнетита и ильменита и, наоборот, уменьшение содержания эпидота, цоизита и роговой обманки, наличие пирита и ангидрита и отсутствие пироксенов. Эти особенности дают возможность предполагать, что в этом районе на дне есть выходы коренных пород, видимо глин.

Участок исследуемого района, прилежащий к северной половине Красноводского полуострова, в отличие от южнее расположенных районов, характеризуется большим содержанием турмалина, циркона, магнетита и ильменита.

Изучение минерального состава современных осадков подводного склонов восточного побережья Южного Каспия показало, что:

1. Основными источниками терригенного питания современных осадков является абразия берегов и принос эолового материала. Современные осадки содержат комплекс минералов, характерных для Куба-Дага и особенно магматических пород, залегающих в ядре Красноводской структуры, т.е. снос с Куба-Дага в южном направлении происходит и сейчас.

2. Наличие грязевых вулканов банок Ливанова, Губкина, Жданова, грязный вулкан и их выбросов обуславливает поступление в осадок дополнительных минеральных компонентов. Оказывают влияние выходы на дне коренных пород.

3. На содержание минеральной части осадков южного мелководья, кроме роговой абразии и эолового приноса материала из Среднеазиатских пустынь, а также наличия действующих грязевых вулканов (банка Грязный вулкан и береговые), возможно влияние приноса материала с юга, с горных районов Ирана.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
14 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. П. Б а т у р и н, Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам, Изд. АН СССР, 1947. ² А. З а й ц е в, Тр. Общ. естествоисп. при Казанск. унив., 13, в. 2 (1884). ³ Л. С. К у л а к о в а, В. Г. Р и х т е р, Природа, 1955). ⁴ С. Г. С а р к и с я н, Тр. Инст. нефти АН СССР, 1, в. 1 (1949). ⁵ В. Ф. Л о в ь е в, ДАН, 86, № 2 (1952). ⁶ В. Ф. С о л о в ь е в, Л. С. К у л а к о в а, ДАН, 195, № 6 (1954). ⁷ Д. М. С у л е й м а н о в, Изв. АН Азерб ССР, в. 1, № 2 (1947)

Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ, В. В. ИВАНЕНКО и А. В. ХРОМОВ

О РАСТВОРИМОСТИ СЕРНИСТОГО СЕРЕБРА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НАСЫЩЕННЫХ СЕРОВОДОРОДОМ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 19 VIII 1958)

Согласно геологическим наблюдениям, многие месторождения сульфидных минералов образовались из горячих, термодинамически устойчивых водных растворов, содержащих одновременно серу и соответствующие металлы. Такое представление об истории образования гидротермальных месторождений справедливо лишь при условии достаточной растворимости сульфидов в рудообразующих растворах.

Между тем, имевшиеся до последнего времени литературные данные указывали на ничтожную растворимость сульфидов (порядка 10^{-13} — 10^{-17} мол/л⁽¹⁾).

Однако при детальном рассмотрении они оказываются в большинстве случаев недостоверными (особенно при повышенных температурах порядка сотен градусов)⁽²⁾. Это вызывает необходимость новых экспериментальных исследований.

В настоящем сообщении приводятся результаты определения растворимости сернистого серебра в интервале температур 25—160°С, полученные при использовании радиоактивного изотопа серебра Ag^{110m} .

Исходные препараты очищались от всех возможных радиоактивных примесей добавлением (в раствор) большого количества соответствующих стабильных изотопов и последующим двукратным осаждением $AgCl$.

При 25° опыты проводились в закрытых колбах, снабженных магнитными мешалками и газовой коммуникацией. Перед пуском установ-

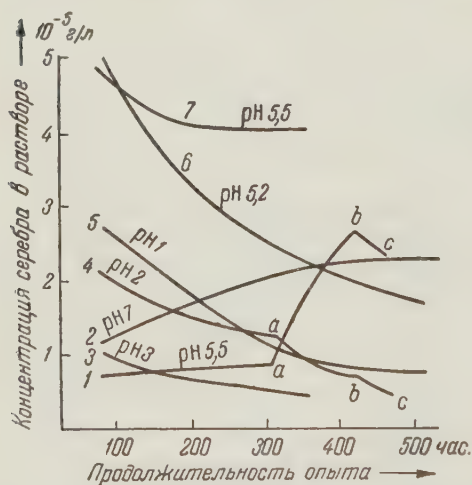


Рис. 1. Результаты опытов по определению растворимости сернистого серебра при 25° в растворах, насыщенных сероводородом. Объяснение в тексте

ки воздух из нее и из растворов вытеснялся продолжительным продуванием азота. После перемешивания при непрерывной подаче сероводорода в течение 48 час. и отстаивания (24 час.) без нарушения герметичности прибора отбиралась проба прозрачной жидкости для радиометрического определения концентрации Ag . Активность пробы обычно заключалась в пределах 2—3 тыс. имп/мин. Концентрация серебра устанавливалась сравнением радиоактивности пробы и стандартного раствора. Далее перемешивание возобновлялось, и все операции повторялись.

На рис. 1 приведены результаты опытов с аргентитом, синтезированным $AgCl$ в атмосфере H_2S при 600° (кривые 1 и 2) и осажденным непосред-

венно в колбе Ag_2S при пропускании через раствор сероводорода (кривые 3—7). Исходные растворы во всех опытах содержали NaCl ($0,1\text{ N}$) и различные концентрации NaOH или HCl . Величины pH этих растворов после насыщения сероводородом, измеренные стеклянным электродом, указаны при кривых. Концентрация серебра в растворе над осажженным сульфидом уменьшается с увеличением продолжительности опыта. В случае аргентита концентрация медленно нарастает, оставаясь, однако, меньше, чем для осажженного Ag_2S (ср. кривые 1 и 7). Этот медленный рост связан с малой скоростью растворения аргентита. Когда в одном из опытов (рис. 1, 1) температура была поднята до 45° (участок кривой ab), возрастание концентрации Ag ускорилося (сст за 168 час. от $0,8 \cdot 10^{-5}$ до $2,45 \cdot 10^{-5}$ г/л). После снижения температуры до 25° концентрация Ag за 48 час. упала до $2,0 \cdot 10^{-5}$ г/л (участок bc). Таким образом, равновесная растворимость аргентита при 25° и pH 5,5 лежит в пределах $(0,8 - 2,0) \cdot 10^{-5}$ г/л.

Уменьшение со временем концентрации Ag^+ над осажженным сульфидом соответствует, по-видимому, уменьшению растворимости по мере уменьшения дисперсности (старения) осадка. Повышение температуры до 45° в опыте с осажженным Ag_2S (рис. 1, 4) привело к более интенсивному падению концентрации серебра в растворе, что вероятно, связано с большей скоростью старения осадка (участок ab).

Последовавшее затем снижение температуры до 25° (участок bc) мало сказалось на характере кривой.

Во всех случаях концентрация серебра в растворе при равных pH больше над осажженным сульфидом, чем над кристаллическим аргентитом.

Полученная зависимость растворимости Ag_2S от кислотности исходного раствора — пологий минимум при pH 3 и быстрый рост с увеличением pH до 7 — очень близка к результатам Тредвелла и Гепенстрика (³), которые определяли растворимость осажженного Ag_2S тем же методом, но пользовались стабильным серебром и колориметрическим анализом. Совпадение характера зависимости растворимости от pH раствора может служить подтверждением вывода этих авторов о том, что растворимость Ag_2S в растворах, содержащих H_2S , обусловлена образованием комплексов типа AgHSi и AgS^- .

Для проведения опытов при повышенных до $0-160^\circ$ температурах был построен прибор (рис. 2), помощью которого растворимость радиоактивного вещества определялась без отбора пробы, непосредственным измерением активности раствора. Исследуемое вещество 1 помещается между двумя варцевыми фильтрами 2, влияющими в кварцевую ампулу 3, имеющую форму удлиненной замкнутой пегли. Ампула с помощью патрубков снабжается твердым веществом (между фильтрами) и раствором (сверху), на свинцовом (для уменьшения фона от исходного радиоактивного вещества) вкладыше 4 помещается в строго фиксированном положении в нагревателе 5. Нагреватель состоит из медной трубы, снабженной нихромовой обмоткой и асбестовой изоляцией 6, и помещается в кожухе, охлаждаемом водой с помощью медных трубок 7, припаянных снаружи. Радиоактивность

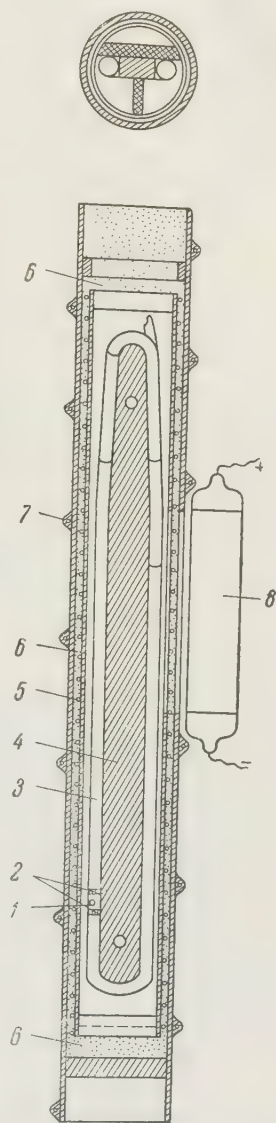


Рис. 2. Прибор для определения растворимости радиоактивных веществ. Объяснение в тексте

раствора измеряется γ -счетчиком 8, находящимся в свинцовой защите (не показана на рисунке). В стенках нагревателя и кожуха против счетчика пропилены окна, закрытые асбестовой изоляцией и тонкой алюминиевой фольгой. Весь прибор может поворачиваться вокруг горизонтальной оси на 90° , при этом часть жидкости из правого колена ампулы перетекает в левое. При возвращении прибора в вертикальное положение уровень жидкости в левом колене ампулы оказывается на 8—10 см выше, чем в правом, что создает разность давлений, обеспечивающую фильтрацию жидкости. Периодическое поворачивание прибора создает циркуляцию жидкости в петле ампулы. С помощью автоматического устройства прибор поворачивается каждые 8 мин. и остается в горизонтальном положении около 30 сек. Температура измеряется термопарами непосредственно у фильтров и в середине

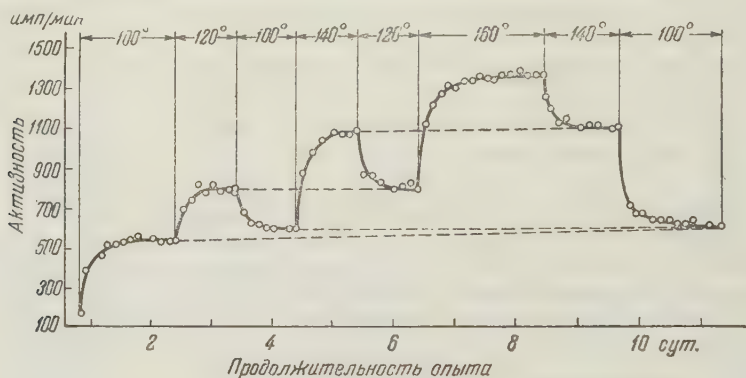


Рис. 3. График определения растворимости Ag_2S при повышенных температурах

нагревателя. Обмотка последнего навита так, что разность температур в различных точках не превышает $2\text{--}3^\circ$. Самая низкая температура поддерживается вблизи фильтров, что устраняет возможность кристаллизации сульфида на стенках ампулы. Измерение радиоактивности раствора производится через каждые 4 часа.

На рис. 3 показана зависимость радиоактивности исследуемого раствора от времени при различных температурах, полученная в одном из опытов. В ампулу помещался аргентит и раствор $0,1\text{ N NaOH} + 0,1\text{ N NaCl}$, насыщенный H_2S при 25° . Перед снаряжением ампула наполнялась сероводородом и во время всех последующих операций проникновение в нее воздуха исключалось.

Как видно из графика, радиоактивность раствора сначала быстро возрастает (уменьшается) со временем при повышении (понижении) температуры.

Таблица 1

Концентрация серебра в растворе $0,1\text{ N NaOH} + 0,1\text{ N NaCl}$, насыщенном H_2S при 25°

Температура, $^\circ\text{C}$	Подход к равновесию	Концентрация, 10^{-3} г/л	Температура, $^\circ\text{C}$	Подход к равновесию	Концентрация, 10^{-3} г/л
80	Нагревание от 25°	0,85	120	Нагревание от 100°	2,50
80	Охлаждение от 160°	0,89	120	Охлаждение от 140°	2,58
100	Нагревание от 25°	1,54	140	Нагревание от 100°	3,50
100	Охлаждение от 120°	1,77	140	Охлаждение от 160°	3,58
100	Охлаждение от 140°	1,77	160	Нагревание от 140°	4,53

ры, а затем устанавливается на некотором определенном уровне. Если течение суток активность оставалась постоянной (в пределах ошибок опыта), мы считали равновесие при данной температуре достигнутым и меняли

температуру. Из графика видно, что радиоактивность раствора принимает при данной температуре практически одно и то же значение, вне зависимости от того, предшествует ли измерению нагревание или охлаждение. Таким образом, равновесие достигалось как при охлаждении более концентрированного раствора, так и при нагревании более разбавленного раствора.

В табл. 1 приведена концентрация серебра, наблюдавшаяся в этом опыте (найдена сравнением с радиоактивностью стандартного раствора), а также данные, полученные для 80° в другом опыте.

На рис. 4 представлена зависимость растворимости аргентита при 100° от pH исходных растворов. Из графика видно, что растворимость Ag_2S при повышенных температурах увеличивается с ростом pH исходного раствора аналогично поведению растворимости при 25° .

Полученные результаты указывают, следовательно, на то, что растворимость сульфида серебра при температурах порядка сотен градусов достигает нескольких миллиграммов на литр, т. е. достаточно велика для того, чтобы образование гидротермальных месторождений аргентита могло происходить благодаря кристаллизации из термодинамически устойчивых водных растворов.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР

Поступило
13 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ J. Verhoogen, Econ. Geol., **33**, № 1, 34 (1938). ² Я. И. Ольшанский, Тр. ИГЕМ АН СССР, в. 6, 26 (1956). ³ В. Д. Тредвелл, Г. Гепенстрик, Сборн. Экспериментальные исследования в области петрографии и рудообразования, ИЛ, 1954.

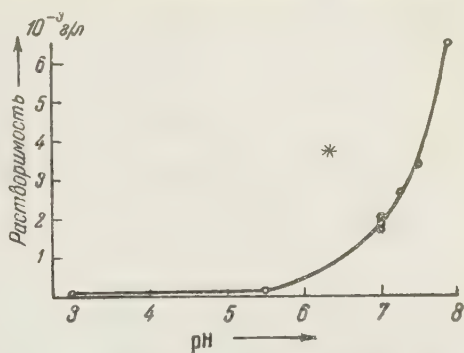


Рис. 4. Зависимость растворимости Ag_2S от pH исходных растворов, насыщенных H_2S при 25° . Температура опыта 100° . Звездочкой отмечено насыщение H_2S при 0°

Н. И. ПЬЯВЧЕНКО и З. А. СИБИРЕВА

О РОЛИ АТМОСФЕРНОЙ ПЫЛИ В ПИТАНИИ БОЛОТ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 16 VIII 1958)

Хотя значение атмосферной пыли в питании олиготрофных (верховых) болот и является общепризнанным, количественная сторона этого фактора до сих пор все же еще выяснена недостаточно. Первая попытка в этом направлении принадлежит А. В. Пичугину⁽⁴⁾, который, используя данные Я. Витыня и Н. Усова и приняв количество солей, поступающих с осадками ежегодно на поверхность земли в средней полосе Европейской части СССР, равным 53 мг/л, а ежегодный урожай абсолютно сухой растительной массы равным 2000 кг/га, пришел к выводу, что это соотношение соответствует в большинстве случаев показателю зольности верховых торфов. Большое внимание уделил рассмотрению этого вопроса в своих работах и М. Н. Никонов^(2,3), который, используя литературные данные, устанавливает аналогию в химическом составе атмосферной пыли и золы верховых торфов, а также, пользуясь расчетами С. В. Бруевич о скорости выпадения аллогенного материала в открытых районах мирового океана, констатирует, что это количество пыли может обусловить зольность торфа в 1,25%. По его мнению, атмосферная пыль есть главный источник кремния и, по-видимому, алюминия в золе верховых торфов. Значительная часть кремния, фосфора, серы, магния и алюминия, содержащихся в нормально зольных низинных торфах, также приносится из воздуха, тогда как кальций и железо в основном поступают с водой.

Изучая в стационарных условиях взаимодействия леса и болота в связи с условиями среды, мы естественно остановились и на выяснении роли атмосферной пыли в питании лесных болот низинного и верхового типов. Исследования проводились в течение 1956—1957 гг. на Северной лесной опытной станции Института леса Академии наук СССР, в Кадниковском лесничестве Харовского лесхоза Вологодской обл.

Для улавливания атмосферной пыли (вместе с осадками) в летнее время 1956 г. были использованы дождемеры, установленные на открытой лесосеке, а летом 1957 г. — стеклянные сосуды диаметром около 20 см, размещенные по несколько штук под пологом леса в ельнике болотно-травяном и в сосняке кустарничково-сфагновом. В течение вегетационного периода вода из дождемеров и сосудов, взятая в определенном количестве, выпаривалась, и определялся сухой остаток. Затем он прокаливался, и полученная зола анализировалась на содержание важнейших элементов. Параллельно в непрокаленной части определялось общее содержание азота. Количество пыли и ее компонентов, выпадающих на 1 га за теплый период года с жидкими осадками, определялось путем перемножения полученных аналитических данных в миллиграммах на литр на общее количество летних осадков. Зимнее количество пыли учитывалось в пробах снега, взятых на всю глубину снежного покрова в марте, при снегомерной съемке. Пересчет на 1 га производился таким же путем, как и для летних осадков. Данные о количестве зимних и летних осадков получались от местной метеорологической станции.

Так как количество пыли, поступившее на поверхность низинного и охового болот (ельника и сосняка), оказалось примерно одинаковым, смотря на расстояние между ними около 5 км, мы приводим средние данные для названных двух типов (табл. 1).

Таблица 1

Поступление пыли с атмосферными осадками в Кадниковском лесничестве Вологодской обл. (в килограммах на гектар)

Год	Вид осадков, их количество, т/га	Количество пыли		В прокаленном остатке					N _{общ}
		сух. остаток	прокал. остаток	SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	
1956	Со снегом, 1720	83,42	40,62	14,57	11,08	1,43	0,30	7,17	2,69
	С дождем, 5170	253,85	123,62	43,94	32,16	4,29	1,18	13,34	8,12
	Итого	337,27	164,24	58,51	43,24	5,72	1,48	20,51	10,81
1957	Со снегом, 2200	63,27	30,81	6,55	5,44	0,75	0,85	2,44	3,48
	С дождем, 4850	153,99	74,93	14,31	10,96	3,98	0,97	5,33	3,39
	Итого	217,26	105,74	20,86	16,40	4,73	1,82	7,77	6,87
сред- нем за года	Со снегом	73,34	35,71	10,56	8,26	1,09	0,57	4,80	3,08
	С дождем	203,92	99,27	29,12	21,56	4,13	1,07	9,33	5,57
	Всего	277,26	134,98	39,68	29,82	5,22	1,64	14,13	8,65

Как видно, годовое поступление зольных веществ из атмосферы в условиях среднетаежной подзоны, к которой относится район Северной станции, таило на открытой лесосеке в 1956 г. 164 кг/га и под пологом леса в 1957 г. 135 кг/га. Уменьшение прихода зольных веществ в 1957 г., по-видимому, следует объяснить оседанием части осадков и пыли на кронах деревьев, которые, как известно, могут задерживать до 30% и более выпадающих атмосферных осадков.

В составе озоленной атмосферной пыли около одной трети составляет калий и около одной четверти — кальций. На долю калия приходится 11%, натрия 4% и фосфора около 1%. Содержание железа, алюминия и серы, к сожалению, не было определено. Но судя по разности между весом всей пыли и суммы определенных нами зольных веществ на долю железа, алюминия и серы приходится 44 кг, т. е. около трети всей массы золы.

Помимо зольных веществ с атмосферными осадками приносится ежегодно от 8 до 11 кг/га общего азота.

Отметим, что по данным Е. С. Бурксера, приведенным О. А. Алекиным среднее содержание в атмосферных осадках по СССР составляет Са 4,82, Mg 1,74, NO₃ и NH₄ 1,91 мг/л, что довольно близко к полученным нами данным. Сходятся наши данные по общему азоту и с результатами анализов дождевой и снеговой воды, полученными Ф. Шутом (по О. А. Алекину).

Хотя количество учтенной нами пыли значительно меньше приносимого осадками в Нижнем Поволжье (данные Н. И. Усова, по О. А. Алекину), это все же свидетельствует о сильной засоренности атмосферы и в условиях вологодской тайги, а следовательно, и о существенном влиянии пыли на характер болотообразовательных процессов.

Это влияние сказывается в ежегодном обогащении торфогенного горизонта болотной почвы азотом и зольными веществами, что исключает воз-

можность чрезмерного истощения запасов питательных веществ на верхних болотах и их регресса по данной причине. Количество поступающей на болото пыли в нашем случае дает 5,6% золы по отношению ко всему количеству сухого органического материала, накапливающегося за год на болоте (2400 кг). Сюда относится годичный прирост сфагновых и зеленых мхов, кустарничков, травянистых растений, а также продукции древесного опада. Указанная выше зольность почти в два раза превышает показатель зольности верхнего горизонта торфа, который в нашем случае составляет в среднем только 3,09%.

Таблица 2

Примерное соотношение поступления и расхода азота и зольных веществ на верховом болоте (сосняк кустарничково-сфагновый)—в килограммах на гектар

	Всего золы	CaO	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	N _{общ.}
Поступает из атмосферы	135,0	29,8	5,2	14,1	1,6	8,6
Расходуется:						
Древесным ярусом *	17,2	7,2	0,5	1,2	0,4	2,8
Моховым и травяно-кустарничковым покровом	38,4	6,9	3,5	8,8	2,5	13,9
Итого	55,6	14,1	4,0	10,0	2,9	16,7
Остаток	79,4	15,7	1,2	4,1	—1,3	—8,1

* Расход зольных веществ и азота древесным ярусом [принят на 10% больше, чем содержание этих веществ в опаде.

Данные табл. 2 показывают, что ежегодное поступление на поверхность верхового болота зольных веществ, за исключением фосфора, превышает потребление этих элементов болотной растительностью. Конечно, следует иметь в виду, что речь идет о валовом запасе питательных веществ, часть которого находится в недоступной для растений форме.

Само собой разумеется, что полученные нами данные не могут иметь универсального значения, но они заставляют обратить серьезное внимание на атмосферную пыль как источник питания болот и фактор почвообразования вообще, применительно к различным географическим зонам.

С влиянием атмосферной пыли нужно связывать, главным образом, и отмечавшиеся неоднократно в литературе факты возникновения так называемых обращенных торфяников, когда «нормальный» ход развития сфагнового верхового болота прерывается, сфагновые мхи вытесняются более требовательной к минеральной пище травяной и древесной растительностью и начинается формирование торфяной залежи низинного типа. Довольно часто такие обращенные торфяники встречаются в лесостепной полосе (5), где количество атмосферной пыли по понятным причинам больше, чем в таежной зоне.

Что касается низинных лесных болот (ельников болотно-травяных), то, несмотря на их грунтовое питание, влияние атмосферной пыли сказывается довольно ясно на стратиграфии торфяной залежи. В частности с глубины 1—1,5 м по направлению к поверхности нередко можно наблюдать уменьшение кислотности торфа и возрастание насыщенности его обменными основаниями, обогащение золой и увеличение степени разложения торфа (табл. 3).

Таким образом, наши исследования показывают, что в современном период атмосферная пыль, выпадающая на поверхность почвы, служит одним из важных факторов почвообразования и, в частности, болотообразо-

ия, в значительной степени обуславливая направление его развития, нические качества образующихся торфяных залежей, сельскохозяйственные и лесорастительные свойства торфяно-болотных почв. Роль этого

Таблица 3

Изменение свойств торфяной залежи низинного лесного болота под воздействием атмосферной пыли (Кадниковское лесничество, пробная площадь № 7)

Горизонт, см	Ботанический состав	Степень разложения, %	Зольность, %	pH солевой	Степень насыщенности, %
0—25	Древесный	50	8,9	5,8	68
50—75	То же	40	6,9	5,2	49
100—125	Осоково-древесный	40	7,8	4,6	57
125—150	Осоковый	15	—	4,7	49
150—175	То же	25	6,4	4,9	53
175—200	Гипновый	5	7,4	4,9	51
225—250	Сапропелевый торф	—	71,8	5,2	66

котора гораздо важнее, чем считалось до недавнего времени, и ее необходимо учитывать как при исследованиях теоретического характера, так и при использовании торфяно-болотных почв в сельском и лесном хозяйстве.

Институт леса
Академии наук СССР

Поступило
14 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. А. Алекин, Основы гидрохимии, Л., 1953. ² М. Н. Никонов, Тр. ст. леса АН СССР, 26 (1955). ³ М. Н. Никонов, ДАН, 105, № 2 (1955). ⁴ А. В. Пичугин, Тр. 1-го Всесоюз. совещ. по химии и генезису твердых горючих ископаемых 1950 г., М., 1953. ⁵ Н. И. Пьявченко, Торфяники Русской лесостепи, М., 1958.

В. А. ЧЕРНОВ и В. С. МАКСИМОВА

О РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ В ГЛИНЕ ПОГЛОЩЕННЫХ ИОНОВ ВОДОРОДА ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ

(Представлено академиком И. В. Тюриным 21 VIII 1958)

При взаимодействии почв, искусственно лишенных обменных катионов (путем обработки 0,05 *N* раствором HCl или посредством электродиализа) с 1,0 *N* раствором KCl в фильтрате последнего одновременно появляются ионы водорода и алюминия, причем часто преобладают последние. Позднее было установлено, что соотношение между количествами ионов алюминия и водорода в KCl-вытяжке из таких почв зависит от способа их получения. Чем меньше в процессе получения почв в ненасыщенном состоянии из них удаляется алюминия, тем выше в KCl-вытяжке будет отношение ионов алюминия к ионам водорода.

Поскольку указанными выше методами обменные катионы замещаются ионами водорода, появление ионов алюминия в KCl-вытяжке из таких почв, казалось бы, можно объяснить химической реакцией между кислотой, образовавшейся за счет обмена катионов калия на ионы водорода, и почвой.

Однако на основании литературных и собственных экспериментальных данных мы еще в 1946 г. пришли к заключению^(1,2), что почва, искусственно насыщенная ионами водорода, находится в неустойчивом состоянии. В такой почве происходит спонтанная реакция, в результате которой она переходит в почву, насыщенную ионами алюминия, т. е. находящуюся в более устойчивом состоянии. Поэтому появление ионов алюминия в KCl-вытяжке из искусственно ненасыщенных почв объясняется вытеснением катиона калия ионов алюминия, которые находятся в этих почвах в обменном состоянии.

Идея спонтанной реакции в почвах получила развитие в нашей работе⁽³⁾.

Для более строгого обоснования наличия спонтанной реакции замещения адсорбированных ионов водорода ионами алюминия нами была изучена скорость этой реакции на глине аскангель⁽⁴⁾. В приведенной работе показано, что при быстром проведении процедуры по удалению обменных катионов из глины путем ее обработки кислотой и отмывании свободной кислотой 1,0 *N* раствором KCl, также быстро пропущенного через эту глину, обуславливается практически целиком (более чем на 90%) ионами водорода.

Этим опытом доказано, что вторичная химическая реакция между кислотой, образовавшейся в результате обмена катионов калия на ионы водорода, и глиной практически отсутствует и из глины раствором KCl вытесняются те ионы, которые в ней были в обменном состоянии до взаимодействия с раствором хлористого калия. По мере же увеличения времени выдерживания такой ненасыщенной глины во влажном состоянии содержание ионов алюминия в KCl-вытяжке из нее увеличивается, а ионов водорода — уменьшается. Так, при выдерживании глины в течение 44 час. концентрация ионов водорода была ниже концентрации ионов алюминия. Зависимость между отношением ионов водорода к ионам алюминия в KCl-вытяжке из глины и временем

предварительного ее выдерживания во влажном состоянии выражается кривой гиперболического вида. Проведенными опытами однозначно доказано, что при взаимодействии ненасыщенной глины с раствором хлористого алюминия происходит прямой обмен катионов калия как на ионы водорода, так и на ионы алюминия, находящиеся в такой глине в обменном состоянии.

Аналогичные опыты с красноземами провели китайские исследователи Ин Юнь-сяо и Юй Тянь-жень. Они указывают ⁽⁵⁾, что: 1) реакция замещения ионов водорода ионами алюминия происходит очень быстро; 2) на скорость реакции влияет природа поглощающего комплекса; 3) почва, насыщенная ионами водорода, является неустойчивой, и в естественных условиях ионы водорода, вступившие в обменное состояние, замещаются ионами алюминия.

В описанных выше опытах спонтанная реакция замещения ионов водорода ионами алюминия изучена при выдерживании глины в течение небольшого срока. Представляло большой интерес изучить указанную реакцию течение более длительного срока, поэтому такие опыты проведены нами той же глиной аскангель (монтмориллонитового типа).

Мы не будем приводить валового состава глины, а укажем только, что содержание обменного магния в ней составляет 5%, а обменного кальция 7,5% от валового. Как и в работе ⁽⁴⁾, серия навесок глины была насыщена ионами водорода. После выдерживания их во влажном состоянии при температуре 50° в течение 3; 12; 30 суток и 4 месяцев в KCl-вытяжках из них определено содержание ионов водорода и алюминия. Опыты показали, что обменная кислотность, т. е. сумма ионов водорода и алюминия в фильтратах KCl уменьшалась с увеличением времени выдерживания глины. Полученные данные и указание Маршалла и Кринбилла ⁽⁶⁾, что в аттапульгите после электролиза происходит изменение реакции от кислой в сторону нейтральной и что магний из решетки переходит в обменную форму, позволили предположить, что и в изучаемой нами глине аскангель (монтмориллонитового типа) обменные ионы водорода могут замещаться не только

Таблица 1

Изменение состава обменных катионов при выдерживании глины, насыщенной ионами водорода

Время выдерживания глины, суток	pH фильтрата KCl	Титр. кислотн., м-экв. на 100 г	М-экв Al на 100 г глины	М-экв. Са + Mg на 100 г *	Средняя	Сумма титр. кисл. Са+Mg, м-экв. на 100 г
3	2,74 2,75 2,74 2,77	81,4 83,3 83,2 81,7	35,4 34,5 37,0 36,6	4,0 4,0 4,0 4,0	4,0	86,4
12	2,94 2,90 2,90 2,90	71,3 72,0 74,7 74,7	50,9 51,8 51,7 53,4	8,3 8,8 8,8 8,8	8,7	81,7
30	3,20 3,20 3,45 3,50	70,6 72,0 69,2 72,0	57,3 57,3 60,0 63,8	14,3 14,3 14,3 15,1	14,5	85,5
120	3,85 3,86 3,78 3,79	74,0 72,0 72,0 72,0	53,4 55,9 56,1 55,2	14,5 14,7 13,6 14,0	14,2	86,7

* Ионы Mg в значительной степени преобладают над ионами Са.

ионами алюминия, но и другими катионами. Поэтому в КСI-вытяжке из образца глины, который выдерживался в течение 4 месяцев, была определена, кроме ионов H^+ и Al^{3+} , сумма катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} путем титрования трилоном В. При этом сумма величин обменной кислотности и обменных Mg и Ca для этого срока была близка к величине обменной кислотности при выдерживании ее в течение небольшого срока (3 суток).

Затем опыты по выдерживанию глины в течение различного срока были повторены. После каждого срока выдерживания в КСI-вытяжке из глины определялись значения pH, содержание ионов водорода, алюминия, сумма катионов Mg и Ca . Аналитические данные этих опытов приведены в табл. 1.

Мы видим, что с увеличением времени выдерживания образцов глины во влажном состоянии происходит постепенный переход ионов алюминия, магния и кальция из обменного в необменное состояние, а ионов водорода из обменного в необменное состояние.

Сумма обменных ионов H^+ , Al^{3+} , Mg^{2+} и Ca^{2+} при всех четырех сроках выдерживания остается постоянной. Таким образом, количество ионов водорода, перешедшее из обменного в необменное состояние, эквивалентно сумме ионов Al^{3+} , Mg^{2+} и Ca^{2+} , перешедших из обменного в обменное состояние. Реакция замещения обменных ионов водорода указанными катионами, как и следовало ожидать, приводит к постепенному повышению значений pH почвенной суспензии.

В ы в о д ы

1. Если в глине монтмориллонитового типа обменные катионы в течение короткого времени заместить водородными ионами, то может произойти ее практически полное насыщение ионами водорода, которые могут быть вытеснены катионами нейтральных солей.

2. Обменные ионы водорода в изученной глине являются легко подвижными. Поэтому они вступают в химическую реакцию с необменными формами алюминия и магния.

3. В результате химической реакции ионы водорода образуют с гидроксильными группами основных форм алюминия молекулы воды, а основные формы алюминия становятся ионами и на поверхности почвенных частиц занимают адсорбционные места, которые были заняты водородными ионами.

4. Реакция замещения ионов водорода ионами алюминия и другими катионами начинается при вступлении ионов водорода в адсорбированное состояние и, особенно вначале, происходит с большой скоростью. Поэтому при обычно принятом методе получения ненасыщенных образцов глины она никогда не получается насыщенной ионами водорода, а насыщена одновременно ионами водорода и алюминия.

5. Независимо от метода получения ненасыщенной глины при ее хранении обменные ионы водорода постепенно переходят в необменное состояние, а эквивалентное количество обменных форм алюминия и магния переходит в обменное состояние, т. е., другими словами, происходит замещение обменных ионов водорода ионами алюминия и магния.

Почвенный институт
Академии наук СССР

Поступило
17 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Чернов, Н. И. Беляева, Почвоведение, № 10, 593 (1946). ² В. А. Чернов, О природе почвенной кислотности, Изд. АН СССР, 1947. ³ В. А. Чернов, Л. П. Кислицына, Почвоведение, № 3, 7 (1955). ⁴ В. А. Чернов, Н. И. Беляева, В. С. Максимова, ДАН, 110, № 5 (1956). ⁵ Лин Юнь-сяо, К. Тянь-жень, Acta pedol. Sin., 5, 234 (1957). ⁶ С. Е. Marshall, C. A. Krigbill, J. Phys. Chem., 46, 1077 (1942).

П. И. ДОРОФЕЕВ

О РАННЕЧЕТВЕРТИЧНОЙ ФЛОРЕ д. ЖИДОВЩИЗНЫ НА НЕМАНЕ

(Представлено академиком В. Н. Сукачевым 18 VIII 1958)

Четвертичные отложения в районе г. Гродно изучались многими исследователями (¹⁻³, ⁵⁻⁸, ¹¹⁻¹³). Естественные обнажения по Неману и его притокам вскрывают разнообразные во всех отношениях отложения плейстоцена. Не менее пестры здесь и плейстоценовые флоры, поэтому вполне естественно, что у первых исследователей было много недоразумений с установлением возраста ископаемых флор. Так, довольно долго считались одновозрастными флоры из разрезов у д. Жидовщиzny и д. Самострельники, хотя в настоящее время большинство исследователей (^{6,7}, ⁹⁻¹¹, ¹³) правильно считают флору Жидовщиzny миндель-рисской (Masovien I), а флору Самострельник — рисс-вюрмской (Masovien II).

По образцам, собранным Л. Н. Вознячуком в 1956 г., мною изучались ископаемые флоры из обнажений у Жидовщиzny, Самострельник, Пышек, Комотова, Жукевичей, Гожи и др. Исследования показали, что здесь, кроме уже названных флор типа Жидовщиzny и Самострельник, встречаются совершенно особые ископаемые флоры типа д. Жукевичей и флоры вюрмские.

Ниже приводятся результаты изучения флоры д. Жидовщиzny.

Жидовщиzna расположена на правом берегу р. Немана в 5 км выше г. Гродно. Сразу же за деревней вверх по течению реки находится овраг Колодежный, примерно в 1 км ниже деревни — овраг Серебряный. Оба оврага прорезают 30—35-метровую эрозионную террасу.

В овраге Колодежном Л. Н. Вознячук сделал несколько расчисток, вскрывших примерно одни и те же горизонты: снизу — серая моренная супесь (Q_I миндель), в середине — переслаивание супесей, гиттии, торфа, гиттии и песка (Q_{II} миндель-рисс) и сверху — валунник (Q_{III} рисс), перекрытый делювием и почвой. В образцах, собранных Л. Н. Вознячуком, в миндель-рисских отложениях обнаружены остатки следующих растений:

	Супесь	Торф	Гиттия		Супесь	Торф	Гиттия
<i>Chara</i> sp.	+		+	<i>P. vaginatus</i> Turcz.			+
<i>Bryales</i> gen.	+	+	+	<i>P. filiiformis</i> Pers.	+		+
<i>Sphagnum</i> sp.	+	+		<i>P. obtusifolius</i>			
<i>Selaginella selaginoides</i> (L.) Lk.			+	<i>M. et K.</i>	+		
<i>Isoetes lacustris</i> L.			+	<i>P. Friesii</i> Rupr.	+		
<i>Picea</i> sp.	+	+	+	<i>Potamogeton</i> sp.	+		
<i>Pinus</i> sp.			+	<i>Najas marina</i> L.			+
<i>Larix</i> sp.			+	<i>N. flexilis</i> (Willd.)			
<i>Juniperus</i> sp.			+	Rostk. et Schm.	+		
<i>Sparganium ramosum</i> Huds.			+	<i>Scirpus lacustris</i> L.			+
<i>Potamogeton praelongus</i> Wulf.	+	+	+	<i>Eleocharis palustris</i> (L.) R. Br.	+		+
				<i>Dulichium arundinaceum</i> (L.) Britt.			+
				<i>Carex</i> sp.			+

(окончание на стр. 422)

				Супесь	Торф	Гиттия				
				Супесь	Торф	Гиттия				
Aracites Jonstrupii (Hartz) Nikit.			+				Comarum palustre L.			+
Betula alba L.			+				Potentilla sp.			+
Carpinus betulus L.						+	Rubus sp.			+
Quercus robur L.			+				Viola sp.			+
Urtica dioica L.						+	Hippuris vulgaris L.	+		+
Ranunculus sceleratus L.	+	+	+				Andromeda polifolia L.	+	+	+
Ranunculus flammula L.						+	Menyanthes trifoliata L.	+	+	+
Aldrovanda Dokturovskyi Dorof.	+	+	+				Lycopus europaeus L.			
							Sambucus racemosa L.	+	+	+

В овраге Серебряном внизу выходит тот же горизонт моренной супеси (Q_I миндель), его перекрывают гиттия и торф, грязно-серый суглинок (Q_{II} миндель-рисс), выше идут песок с валунником и моренной супесью (? Q_{II} рисс), затем пески и супеси, перекрытые красно-бурным моренным суглинком, потом снова песок, моренная супесь и валунник (Q_{II} рисс) и уже на них — покровная супесь и почва. Изучались образцы, отобранные Л. Н. Вознячуком, из горизонтов гиттии и торфа в основании разреза; в них обнаружены остатки следующих растений:

				Гиттия	Торф				
				Гиттия	Торф	Гиттия	Торф		
Pinus silvestris L.				+	+	Aracites Jonstrupii (Hartz) Nikitin			+
Picea sp.				+		Betula alba L.			+
Potamogeton natans L.						Brasenia sp.	+		
P. cf. heterophyllus Schr.					+	Aldrovanda Dokturovskyi Dorof.			+
Potamogeton sp. (фиг. 3—4 на рис. 1)					+	Comarum palustre L.			+
Najas marina L.				+		Potentilla sp.			+
Scirpus lacustris L.				+		Andromeda polifolia L.			+
Carex sp.					+	Menyanthes trifoliata L.			+

Кроме таких обычных для плейстоцена Европы видов, как *Selaginella selaginoides*, *Potamogeton filiformis*, *P. vaginatus*, ныне отсутствующих в средней полосе, а также и видов внеевропейских, как *Dulichium agardhi* или *Brasenia*, сохранившихся в Европе до рисс-вюрма, в рассматриваемой флоре представлены следующие, ранее не известные в плейстоцене Европы растения: *Potamogeton* sp. (рис. 1, 3 и 4) — в видовом отношении остался не определенным; обнаруживает сходство с современными западноевропейскими *P. coloratus* Vahl., *P. oblongus* Viv. и с ископаемым *P. tenuicarpus* Reid., известным из олигоцена Англии.

Aracites Jonstrupii (Hartz) Nikitin (рис. 1, 17—19) — неизвестное аroidное, представленное в коллекциях множеством хорошо сохранившихся семян; такие же семена ранее были находимы в плиоценовых отложениях Голландии, Дании и Воронежской обл. (⁴); в рисс-вюрмских отложениях Белоруссии и Смоленщины они совсем не встречаются; возможно, что эти семена принадлежат какому-либо современному роду этого семейства, например *Arum maculatum* L. или *Acorus calamus* L., очень широко распространенным в Европе и Сибири, но полностью перешедшим на вегетативное размножение и совсем не приносящим семян.

Aldrovanda Dokturovskyi Dorof. (рис. 1, 11—14). В отличие от более крупных, более широких, симметричных по форме и равномерно раздутых на боках семян современной и часто встречающейся в рисс-вюрмских отложениях *A. vesiculosa* L., семена нового вида всегда относительно более узкие, всегда асимметричные, слегка согнутые в оси в сторону рафе, неравномерно раздутые, с широкими, но не глубокими вмятинами на боках; шейка более плавно переходит в тело семени; размер: 1,1—1,5 × 0,9—1,0 мм. Описываемый вид — представитель вымершего ряда видов с асимметричными семенами, к которому, кроме нашего, относится *A. praevesiculosa* Kirchheimer (⁹), описанная из олигоцена Германии. Другие

ды этого рода — *A. ovata* Chandl. (эоцен Англии), *A. intermedia* Eid. et Chandler (олигоцен Англии), *A. Eleanorae* Nikitin (илиоцен воронежской обл.), а также ресс-вюрмская и современная *A. vesiculosa* L. — ставят другую эволюционный ряд в связи с симметричными формами.

В целом флора Жидовицкой — довольно обычная плейстоценовая флора. От временной флоры ее отличает небольшое количество чуждых и умерших видов, из которых часть переходит в ресс-вюрмские флоры. Только *Aldrovanda Dokturovskyi* и *Aracites Jonstrupii* в ресс-вюрме Белоруссии и Смоленщины отсутствуют и отличаются от этих флор рассматриваемую флору Жидовицкой, как более древнюю. Конечно, отличия рассматриваемой флоры от ресс-вюрмских незначительны, и другие миндель-рисские флоры Европы отличаются от ресс-вюрмских не

более резко. Так, миндель-рисские флоры Русской равнины отличаются от ресс-вюрмских наличием в них *Azolla interglacialica* или *Euryale ferox*, подавляющая же часть состава тех и других флор является общей. Нужно иметь также в виду, что различия миндель-рисских флор от ресс-вюрмских в каждом отдельном случае проявляются по-разному, поэтому наличие в белорусских флорах особых, характерных миндель-рисских видов, следует считать лишь провинциальной особенностью западных флор, и эта особенность уже проявляется на ряде других однообразных флор Белоруссии. В общем же виде рассматриваемая флора Жидовицкой вполне сопоставима с другими миндель-рисскими флорами Европы и Русской равнины.

Ботанический институт им. В. Л. Комарова
Академии наук СССР

Поступило
17 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Э. Гедройц, Матер. для геологии России, 17, 1894. ² Н. И. Криштофович, Ежегодн. геол. и минерал. России, 1896. ³ А. Б. Миссуна, Матер. к зн. геол. строения России, в. 2 (1903). ⁴ П. А. Никитин, Плиоценовые и четвертичные флоры Воронежской обл., 1957. ⁵ Д. Н. Соболев, Зап. Виленск. общ. ест., 1910). ⁶ В. Н. Сукачев, Тр. Юрьевск. бот. сада, в. 3 (1910). ⁷ В. Halczyński, Geol. Pol., 4 (1948). ⁸ B. Jaros, Roczn. Polsk. Tow. Geol., 9 (1933). ⁹ F. Jirchheimer, Die Laubgewächse der Braunkohlenzeit, Halle, 1957. ¹⁰ B. Rydewsky, Prace Zakładu Geol. Univ. Wilnie, 2 (1927). ¹¹ A. Srodoń, Acta Geol. Pol., 1950). ¹² W. Szafer, Roczn. Polsk. Tow. Geol., 22 (1953). ¹³ P. Woldstedt, deutsch. geol. Ges., 99 (1947).



Рис. 1. 1 — *Selaginella selaginoides* (L.) Lk., мераспора, 25 ×; 2 — *Isoetes lacustris* L., мераспора, 25 ×; 3, 4 — *Potamogeton* sp., косточки, 8 ×; 5 — *Potamogeton natans* L., косточки, 8 ×; 6 — *P. praelongus* Wulf., косточка, 8 ×; 7 — *P. vaginatus* Turcz., косточка, 8 ×; 8 — *P. Friesii* Rupr., косточка, 8 ×; 9 — *P. filiformis* Pers., косточка, 8 ×; 10 — *P. obtusifolius* M. et K., косточка, 8 ×; 11 — 14 — *Aldrovanda Dokturovskyi* Dorof., семена, 8 ×; 15, 16 — *A. vesiculosa* L., семена из Муравы для сравнения, 8 ×; 17—19 — *Aracites Jonstrupii* (Hartz) Nikitin, семена, 8 ×

И. Т. ЖУРАВЛЕВА

АРХЕОЦИАТЫ БАЗАЙХСКОГО ГОРИЗОНТА р. КИИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 29 IV 1958)

Археоциаты в бассейне р. Кии (Кузнецкий Алатау) встречены в единой толще известняков мощностью 2300 м⁽⁹⁾. Послойные, по возможности, сборы археоциат проводились по р. Кие (район рр. М. и Б. Белокаменок и р. Кашкадак), по ее притокам — рр. Мокрому Берикуюлю и Кашкадаку, по рр. Б. и М. Натальевкам, в районе д. Карачарово. Помимо наших сборов были использованы коллекции археоциат Д. В. Никитина (1923—1927 гг.), Т. М. Демб (1945 г.), В. С. Суворовой (1953 г.) и Л. В. Алабина (1957 г.). Последнее позволило изучить археоциат и из района д. Петровки.

Археоциаты р. Кии исключительно разнообразны: встречены представители нескольких десятков видов, относящихся к 28 родам. Многие виды и один род являются новыми. Наиболее многочисленны роды *Ajacyathus* Bedf., *Nochocyathus* Zhur., *Coscinyathus* Born.

Наиболее характерные формы приведены в статье В. В. Хоментовской и др. ⁽⁹⁾. Комплекс археоциат определен как промежуточный между камешковским и санаштыгольским — базайхский. Это подтверждается и совместными находками трилобитов ⁽⁷⁾.

Одновременно намечается изменение в составе комплекса археоциатов во времени: самые ранние археоциаты (из нижних слоев известняков — слой 2 сводного разреза ⁽⁹⁾) еще несут все черты, характерные для археоциат камешковского времени, возможно алданского века; наиболее поздние археоциаты (из верхних слоев — слой 4—5 сводного разреза ⁽⁹⁾) близки по своему составу к санаштыгольским.

В слое 2 (рис. 1) еще отсутствуют *Asterocyathus* Vologd. и *Urcyathus* Vologd.; род *Formosocyathus* Vologd. представлен видом *F. alabinii* sp. с упрощенной внутренней стенкой, отличным от более специализированного *F. bulynnikovi* Vologd.

В слое 3 *Ajacyathus* и *Nochocyathus* становятся очень многочисленными, впервые появляются *F. bulynnikovi* Vologd., *Thalamocyathus howelli* (Vologd.), *Coscinyathus compositus* Zhur., роды *Asterocyathus*, *Urcyathus*; в конце слоя 3 — новый род *Kijacyathus*. К концу слоя 3 видовое разнообразие археоциат заметно увеличивается.

Слои 4 и 5 характеризуются ростом численности *Asterocyathus*, *Urcyathus*, *Formosocyathus* и других родов, расцвет которых наступает санаштыгольское время. Появляются первые *Alatacyathus jaroschewtschi* Zhur. (= *Coscinyathella* Vologd.), *Asterocyathus salairicus* Vologd., *Carinacyathus* sp.

Ниже приводится описание наиболее интересных видов археоциатов с р. Кии.

Сем. TUMULOCYATHIDAE KRASNOPEEVA

Род *Kijacyathus* gen. nov.¹

Тип рода. *Kijacyathus chomentovskii* sp. n. Наружная стенка с S-образными поровыми каналами, внутренняя — кольцевая (кольца сечения фигурные). В интерваллуме — пористые перегородки.

Сравнение. От остальных родов сем. Tumulocyathidae описываемый род отличается кольцевой внутренней стенкой.

Возраст и распространение. Ленский ярус нижнего кембрия, СССР, Сибирь.

Kijacyathus chomentovskii sp. n.

Рис. 2 б—г

Тип вида. ПИН 1431, обр. 38 а, шл. 1—2, экз. 1, р. Кия, Кузнецкий Алатау, базаишский горизонт, слой 3 (верхи).

Диаметр кубка — 15 мм, высота — до 60 мм. Наружная стенка 0,12 мм шириной, пронизана 2—4 рядами каналов на интерсептум. Толщина стенок каналов 0,05 мм, диаметр каналов 0,1 мм. Интерваллюм 0,2 мм шириной, расстояние между перегородками 0,4 мм. Отношение сторон в поперечных сечениях интерсептальных камер 1 : 6—1 : 7. Септальный коэффициент 6,6. Перегородки 0,03 мм толщиной, пронизаны

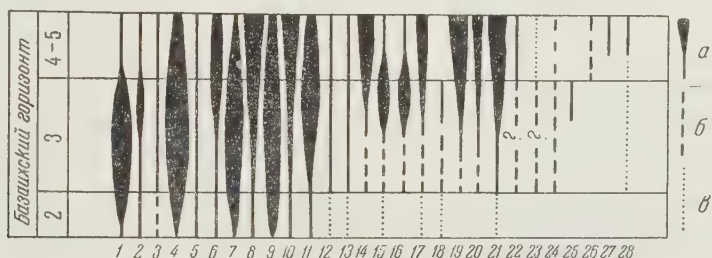


Рис. 1. Схема распространения археоциат базаишского горизонта р. Кия. 2—5—номера слоев сводного разреза (9). 1 — *Archaeolynthus*, 2 — *Uralocyathus*, 3 — *Dokidocyathus*, 4 — *Ajacyathus*, 5 — *Loculocyathus*, 6 — *Tumulocyathus*, 7 — *Nochroicyathus*, 8 — *Formosocyathus*, 9 — *Coscinyathus*, 10 — *Dictyocyathus*, 11 — *Szeczyathus*, 12 — *Orbicyathus*, 13 — *Archaeofungia*, 14 — *Urcyathus*, 15 — *Leptosocyathus*, 16 — *Thalamocyathus*, 17 — *Ethmophyllum*, 18 — ? *Lenocyathidae*, 19 — *Asterocyathus*, 20 — *Bicyathus*, 21 — *Protopharetra*, 22 — *Archaeocyathus*, 23 — ? *Claruscycathus*, 24 — *Paranacyathus*, 25 — *Kijacyathus*, 26 — *Carinacyathus*, 27 — *Vologdinocyathus*, 28 — *Alataucyathus*. а — распространение рода, б — известны формы, не определенные до вида, в — род известен в других местах

—10 рядами неравномерно расположенных пор диаметром 0,10—0,12 мм. Внутренняя стенка 0,5—0,6 мм шириной; высота колец 0,6 мм. Толщина колец вблизи перегородок 0,1 мм, у свободного края 0,03 мм. Свободный край чуть расщеплен. Ширина щели между кольцами 0,3 мм.

Единственный вид нового рода.

Возраст и распространение. Те же, что и для типа вида.

Материал — изучены два экземпляра.

Род *Vologdinocyathus* Jaroschevitsch, 1957

Vologdinocyathus kolbiensis sp. n.

Рис. 2 д

Диаметр кубка 14,2 мм. Наружная стенка 0,12 мм шириной, пронизана 4 рядами S-образных поровых каналов диаметром 0,1 мм. Толщина стенок каналов 0,03 мм. Интерваллюм 1,5 мм шириной, расстояние между перегородками 0,2 мм. Отношение сторон в поперечных сечениях интерсептальных камер 1 : 7. Септальный коэффициент 9,8. Толщина перегородок 0,08 мм, число рядов пор 8—9, диаметр пор 0,1 мм. Внутренняя стенка 0,4 мм шириной (с шипами 0,8 мм), пронизана каналами, по одному ряду на

интерсептум, диаметром 0,3 мм. Толщина стенок каналов 0,05 мм. В стенках каналов по 2—3 ряда дополнительных отверстий диаметром 0,15—0,2 мм. Со стороны центральной полости внутренняя стенка усажена шипами длиной до 0,4 мм, толщиной у свободного края 0,1 мм.

Сравнение. Отличается от *Vologdinocyathus erbiensis* Jar. большей шириной внутренней стенки, большим числом дополнительных отверстий в стенках каналов, иным строением шипов внутренней стенки.

Возраст и распространение. Базаихский горизонт, слой 5, бассейн р. Кии, д. Петровка.

Сем. STILLICIDOCYATHIDAE TING.

Наружная стенка — с простыми округлыми порами, внутренняя — кольцевая, различного сечения. В интерваллуме — пористые перегородки и гребенчатые днища.

Состав семейства: *Thalamocyathus* Gordon, *Stillicydocyathus* Ting. Нижний кембрий, СССР, Ю. Австралия.

Род *Thalamocyathus* Gordon, 1920

Тип рода. *Archaeocyathus trachealis* Taylor, 1910 ⁽¹³⁾.

Наружная стенка — с простыми порами; внутренняя — построена фигурными кольцами, открытыми вверх. В интерваллуме — пористые перегородки и гребенчатые днища.

Сравнение. От рода *Stillicydocyathus* отличается коленчато-изогнутым сечением колец внутренней стенки, а не S-образным.

Известны виды: *Thalamocyathus trachealis* (Taylor), *Th. howelli* (Vologdin).

Общие замечания. Р. и И. Бедфорды ⁽¹⁰⁾ при выделении нового рода *Bronchocyathus* установили вначале типичным видом этого рода *Archaeocyathus trachealis* Taylor, с указанием на гребенчатые днища, характерные для типичных экземпляров *A. trachealis* ⁽¹³⁾. Однако *A. trachealis* был еще ранее ⁽¹²⁾ использован как тип рода *Thalamocyathus*. В характеристике Гордона, так же как и у Тэйлора, гребенчатые днища у *Archaeocyathus trachealis* были пропущены. В связи с этим род *Bronchocyathus* Bedford позднее получил новый тип рода *B. dentatus* ⁽¹¹⁾ — с внутренней стенкой этмофиллумового типа. В результате род *Thalamocyathus* Gordon получает дополнительную характеристику (указаны гребенчатые днища, характерные для типа рода). Виды рода *Thalamocyathus* в прежнем его понимании (без гребенчатых днищ) должны быть выделены в особый род — *Gordonicyathus* gen. nov., с типом рода *Thalamocyathus gerassimovensis* Красиной ⁽⁶⁾, в составе сем. *Cyclocyathellidae* nom. nov. (взамен старого названия *Thalamocyathidae* Zhuravleva, 1950, отменяемого в связи с исключением из состава семейства типичного рода *Thalamocyathus*).

Возраст и распространение. Ленский ярус, СССР, Ю. Австралия.

Thalamocyathus howelli (Vologdin)

Рис. 2 е—з

Cyclocyathus howelli, Вологдин ⁽¹⁾

Thalamocyathus howelli, Вологдин ⁽³⁾

Bronchocyathus suchinensis, Краснопеева ⁽⁶⁾

Диаметр кубка 17 мм, высота до 60 мм. Толщина наружной стенки 0,005 мм, диаметр сплюснутых пор $0,02 \times 0,05$ мм, число рядов пор в интерсептуме 2—4. Интерваллум до 2 мм шириной. Расстояние между перегородками 0,25 мм, отношение сторон в поперечных сечениях интерсептальных камер до 1 : 10, септальный коэффициент 10,0. Толщина перегородок 0,03 мм, число рядов пор 8—10, диаметр пор 0,1 мм.

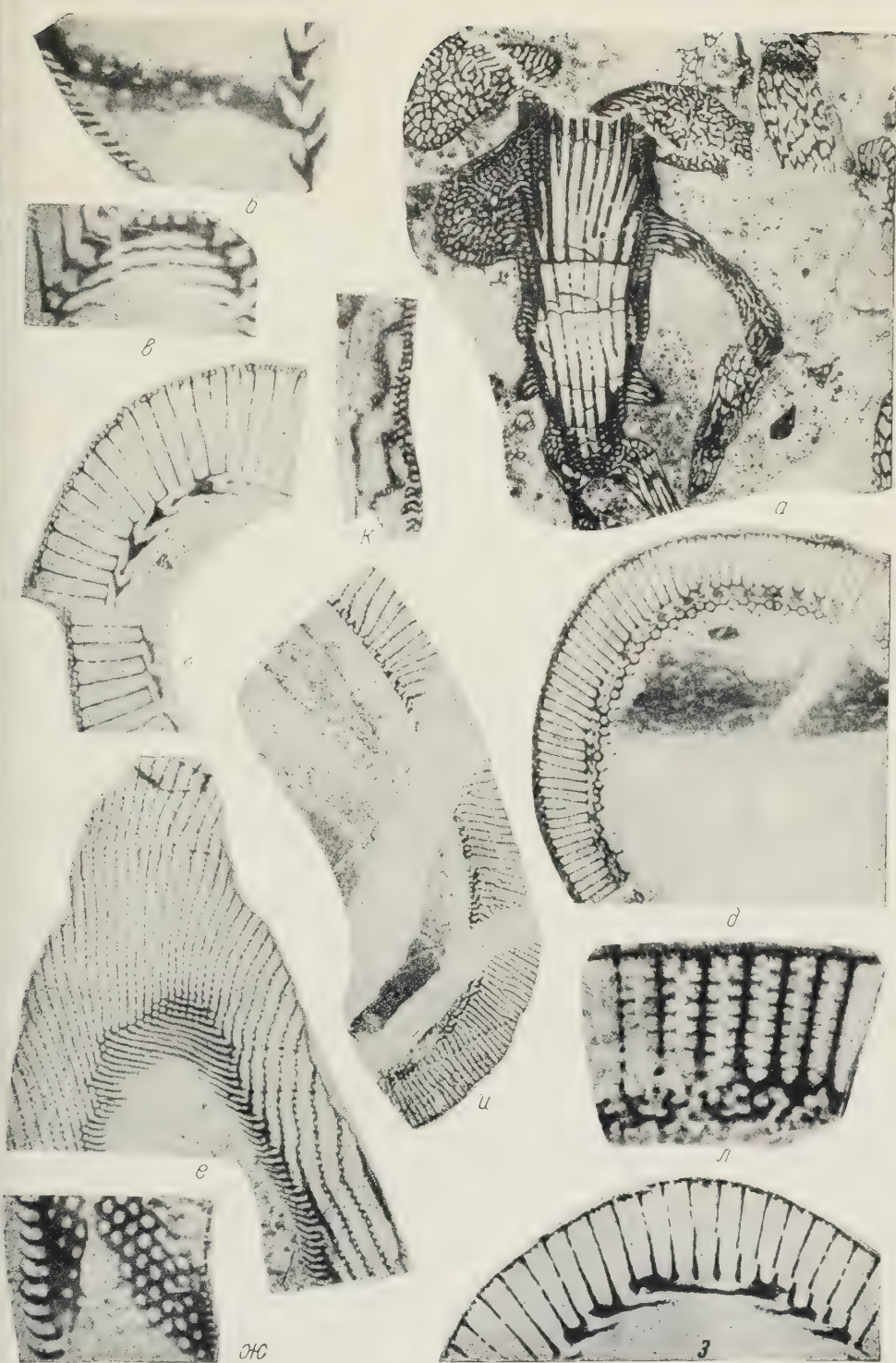


Рис. 2. а — *Paranacyathus* sp. с терсиевыми выростами; тангенциальное сечение кубка, обр. 38/5а, шл. 1, 5×; б — г — *Kijacyathus chomentovskii* sp. n.: б — часть продольного сечения кубка, обр. 38а, шл. 1, экз. 2, 12×, в — тангенс внутренней стенки, обр. 3, экз. 5, 5×, г — часть поперечного сечения кубка, обр. 39/2, шл. 1, экз. 1, 5×; д — *Vologdi-pocyathus kolbiensis* sp. n., часть поперечного сечения кубка; шл. 10, экз. 1, 5×; е — з — *Thalamocyathus howelli* (Vologd.): е — косо-продольное сечение кубка, видны гребенчатые днища; обр. 41а, шл. 1, экз. 2, 6×, ж — часть продольного сечения кубка, обр. 41, шл. 1, экз. 9, 12×, з — часть поперечного сечения кубка; обр. 38/26, шл. 1, экз. 3, 12×; и, к — *Formosocyathus alabini* sp. n.: и — часть поперечного сечения кубка, к — часть продольного сечения кубка; л — *Formosocyathus bulynnikovii* Vologd., часть поперечного сечения кубка; обр. 39/3, шл. 1, экз. 1, 12×

расстояние между гребенчатыми днищами 0,1 — 10 мм, толщина кольцевого валика 0,1 мм, стерженьков 0,02 мм. Внутренняя стенка до 0,4 мм шириной. Толщина колец на стыке с перегородками 0,1 мм, у свободного края 0,05 мм. Высота колец 0,2 мм. Свободный край колец расщеплен на стерженьки, снабженные в свою очередь ворсинками. Форма сходна всеми частями строения с *Thalamocyathus howelli* (Vologdin), изображенным на табл. 13, фиг. 1, 2 и имеющим гребенчатые днища (фиг. 2). Отсутствие в описании ссылки на гребенчатые днища ⁽¹⁾, по-видимому, является ошибочным. От *Thalamocyathus trachealis* (Taylor) отличается более резким коленчатым изгибом колец.

Возраст и распространение. Базаихский горизонт, Торгашино, В. Саяны; р. Кия, р. Уса, Кузнецкий Алатау. Изучено 9 экземпляров с р. Кии.

Сем. BRONCHOCYATHIDAE BEDFORD

Род *Formosocyathus* Vologdin, 1937

Formosocyathus alabini sp. n.

Рис. 2 и, к

Тип вида. ПИН 1431, обр. 91, шл. 1—2, экз. 1, р. Кия, Кузнецкий Алатау, базаихский горизонт, слой 2.

Диаметр кубка 13 мм, высота до 40 мм. Толщина наружной стенки 0,5 мм, диаметр пор 0,05—0,08 мм, число рядов пор на интерсептум 2—3. Ширина интерваллюма 1,3 мм, расстояние между перегородками 0,2 мм, отношение сторон в поперечных сечениях интерсептальных камер 1:7, игольчатый коэффициент 13,7. Толщина перегородок 0,02 мм, число рядов пор 12—14, диаметр частых пор 0,1 мм. Расстояние между гребенчатыми днищами 0,5—15 мм, толщина кольцевого валика 0,1 мм, стерженьков 0,01 мм, стерженьки резко опущены книзу. Внутренняя стенка до 0,3 мм шириной, пронизана горизонтальными, чуть наклонными каналами. Диаметр каналов 0,12 мм, толщина стенок каналов 0,07 мм. Стенки каналов унизаны дополнительными отверстиями диаметром 0,08 мм. Отверстия расположены в один ряд на ширину канала. Со стороны центральной полости внутренняя стенка усажена тонкими ворсинками длиной 0,1 мм, толщиной 0,01 мм. От *Formosocyathus bulynnikovii* (Vologd.) (рис. 2 л) описываемый новый вид отличается более узкими интерсептальными камерами, более высоким септальным коэффициентом (13,7 против 7—8) и упрощенной широкой внутренней стенкой (у *F. bulynnikovii* ширина внутренней стенки 0,6—0,7 мм, число рядов дополнительных отверстий на ширину канала 2—3). Новый вид назван *F. alabini* в честь геолога Л. В. Алабина, изучившего геологию района р. Кии.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения Академии наук СССР;

Поступило
24 IV 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Г. Вологдин, Атлас руководящих форм, 1, кембрий (археопататы), 1940. ² А. Г. Вологдин, Изв. АН СССР, сер. биол., № 1 (1948). ³ А. Г. Вологдин, Н. 103, № 1 (1955). ⁴ И. Т. Журавлева, Л. Н. Репина, В. В. Хоменковский, Бюлл. МОИП, отд. геол., № 5 (1958). ⁵ П. С. Краснопеева, ДАН, № 4 (1954). ⁶ П. С. Краснопеева, Атлас руководящих форм Зап. Сибири, археопататы, 1955. ⁷ Л. Н. Репина, ДАН, 121, № 6 (1958). ⁸ А. Г. Сивов, Томск. политехн. инст., 74, в. 2 (1953). ⁹ П. Т. Журавлева, Л. Н. Репина, В. Хоментовский, ДАН, 123, № 6 (1958). ¹⁰ R. Bedford, I. Bedford, p. of Kyancutta Mus. Sci. Austral., № 3 (1936). ¹¹ R. Bedford, I. Bedford, 1., № 6 (1939). ¹² W. T. Gordon, Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 7, № 52 (1920). ¹³ J. Taylor, Mem. Roy. Soc. Sci. Austral., 2, part 2 (1910).

И. И. ГУТНЕР, С. В. ЗУБРЯКОВ и Е. Н. СОЛОВЬЕВА
К ИННЕРВАЦИИ ЖЕЛУДКА И КИШЕЧНИКА У ЧЕЛОВЕКА
В ЭМБРИОНАЛЬНОМ ПЕРИОДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 18 IX 1958)

Межмышечное сплетение пищеварительного тракта было описано начале шестидесятых годов прошлого века, и с этого времени его изучение не прекращалось. Между тем вопрос о строении его нервных клеток у эмбрионов и плодов человека стал предметом исследования, по-видимому, лишь в последние десятилетия.

Штер (¹) изображает ганглиозные элементы ауэрбахова сплетения желудка у новорожденного лишенными отростков. С этим согласуются данные С. И. Колосовой (²). Н. Г. Колосов (³) находит, что дифференцировка указанных клеток происходит после рождения, отмечая позднее (⁴) что часть их еще во внутриутробной жизни получает угловатые очертания вследствие зачаточного роста отростков в форме небольших выступов.

Что касается нервных клеток межмышечного сплетения в кишечнике, то сведения об их состоянии в эмбриональном периоде противоречивы. По Кавадзано и Борзетто (⁵), у плода 9 мес. эти элементы мультиполярны на иллюстрации к работе этих авторов отростки изображенного нейрона в несколько раз длиннее его тела. З. И. Хорос (⁶) рисует примерно так же клетки в червеобразном отростке плода 7 мес. Данные С. И. Колосовой (²) о желудке одинаково относятся и к кишечнику. С. И. Матвеева (⁷) наоборот, обнаруживает в тонкой кишке зародышей 10 и 15 см теменно-копчиковой длины нервные элементы ауэрбахова сплетения с несколькими отростками значительной протяженности. Н. Г. Колосов (⁸) указывает, что к концу внутриутробной жизни многие нейробласты превращаются в мультиполярные клетки. Однако этот тезис не подкрепляется рисунками, а нервные элементы недоноски 7½ мес. изображены в работе только угловатыми.

Мы исследовали у 25 эмбрионов и плодов 7—41 см теменно-пяточной длины (2½—8 мес. *) строение нервных клеток межмышечного сплетения в теле и пилорической части желудка, двенадцатиперстной, каудальной отделе тонкой кишки и, наконец, в прямой кишке. Производилось серебрение по Кахалю—Фаворскому.

У плодов 21—22 см (~ 4½ мес.) мы впервые нашли в желудке нервные клетки с несколькими (2—5) отростками той же по виду длины, что и их тела. У плодов 25—27 см (5—5½ мес.) мы обнаруживали в том же органе мультиполярные элементы, поперечник которых был в 2—3 раза короче отростков. У 30-сантиметровых плодов (6 мес.) выявлялись клетки со сложным, различным нейритом, уходившим в межузловые нервные пучки. В пилорической части желудка наблюдались единичные элементы с двумя настоятельно длинными отростками, что их можно было отнести к нейронам II типа Догеля. Уже в последнем указанном возрасте изредка случалось видеть ветвление дендритов. Еще чаще оно замечалось у плодов 7—8 мес. (рис.

* Здесь и в дальнейшем — лунные месяцы.

В тонком кишечнике (рис. 2) мы смогли найти клетки с отростками впервые у эмбриона 12 см длины ($3\frac{1}{2}$ мес.). В прямой кишке удавалось встретить незначительное количество элементов с 1—2 длинными отростками уже

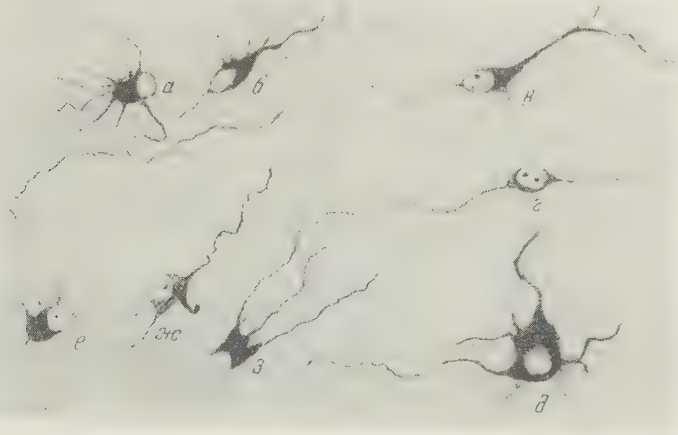


Рис. 1. Нервные клетки межмышечного сплетения желудка: а, б — плод 5 мес., в—д — плод 6 мес., е—ж — плод 7 мес.

довольно рано — у эмбрионов $6-7\frac{1}{2}$ см, т. е. на 3 мес. (рис. 3). Так или иначе, к 5 мес. (24—26 см) во всех изучавшихся отрезках кишечника можно было видеть большое число нейронов с 5—6 отростками, размеры которых

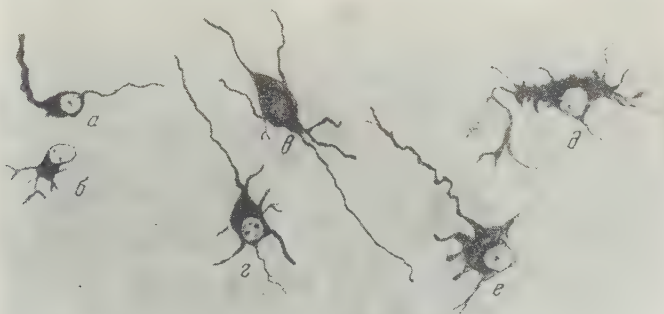


Рис. 2. Нервные клетки межмышечного сплетения тонкой кишки: а, б — эмбрион $3\frac{1}{2}$ мес., в, г — плод 5 мес., д, е — плод 8 мес.

превышали диаметр клеточного тела, и весьма длинным аксоном. Форма многих клеток представлялась в последующие месяцы несколько или значительно более усложненной.

Основная масса элементов межмышечного сплетения и в желудке и в кишечнике оставалась на срезах лишенной отростков. Но поскольку все методы серебрения достаточно капризны, нельзя быть уверенным в том, что наблюдавшаяся картина вполне соответствует действительности. Поэтому мы воздерживаемся от наименования «аполярных» с виду клеток недифференцированными или же нейробластами. По той же причине даты, которых мы начинали находить в различных участках желудка и кишечника отростчатые элементы, вряд ли следует считать датами истинного их

появления; правильнее полагать, что эти сроки означают лишь возраст, начиная с которых такие клетки импрегнировались на наших препаратах. Впрочем, результаты наших изысканий показывают, что во всяком случае с 5—6 мес. внутриутробной жизни в ауэрбаховом сплетении желудка

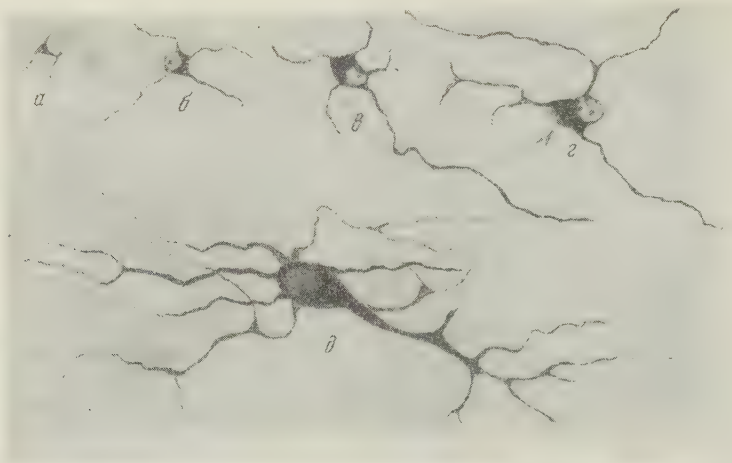


Рис. 3. Нервные клетки межмышечного сплетения прямой кишки: *а* — эмбрион 10—11 недель (7 см длины), *б* — эмбрион 14—15 недель (13 см длины), *в* — плод 5 мес., *г* — плод 7 мес., *д* — плод 7 1/2 мес.

кишечника имеются уже сложно построенные нервные клетки. Они обладают и дендритами и нейритами и, следовательно, в состоянии включаться в те или иные рефлекторные дуги.



Рис. 4. Рецепторы в мышечной оболочке: *а* — двенадцатиперстной кишки, *б* — желудка. Плод 6 мес.

Н. Г. Колосов⁽⁸⁾ нашел сложные рецепторы в подслизистой кишке у эмбриона 12 см длины, в межмышечном сплетении и мышечном слое кишечника плодов 7 1/2 мес., а Е. Я. Гишинский⁽⁹⁾ — внутри тех же слоев желудка у плодов 22—45 см длины. Мы также обнаруживали сложные чувствительные окончания в подслизистой и мышечной оболочке желудка и кишечника у плодов 5—7 мес. (рис. 4). Они частью походили на реце

ры, выявленные Т. С. Ивановой (¹⁰, ¹¹) в стенке кишечника взрослого человека и кошки. На концах терминальных ветвей найденных нами окончаний наблюдались мелкие утолщения, а изредка колечки. Интересен рецептор, изображенный на рис. 4 б. В то время как другие его ветви располагались среди пучков мышечных волокон, одна заканчивалась внутри англия ауэрбахова сплетения крупной пуговкой.

Изложенные данные в известной мере позволяют представить тот нервный субстрат, на базе которого осуществима деятельность желудка и кишечника плодов 6 мес. и старше; как достаточно широко известно, такие плоды дается вырастить в условиях адекватного ухода.

Ярославский медицинский
институт

Поступило
16 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Stöhr, Virch. Arch., 292, № 4 (1934). ² С. И. Колосова, Сборн. Вопросы морфологии, № 2, 153 (1953). ³ Н. Г. Колосов, там же, стр. 117. ⁴ Н. Г. Колосов, Вестн. ЛГУ, № 21, 42 (1956). ⁵ P. Savazzone, P. Borsetto, Acta Anat., 5 (1948). ⁶ З. И. Хорос, Морфология нервного аппарата червеобразного отростка, Диссертация, Саратов, 1948. ⁷ С. И. Матвеева, Сборн. Вопросы морфологии, № 2, 166 (1953). ⁸ Н. Г. Колосов, Вестн. ЛГУ, № 9, 43 (1958). ⁹ Е. Я. Гинский, Материалы по морфологии рецепторного аппарата желудка позвоночных. Изд. АН СССР, 1958. ¹⁰ Т. С. Иванова, Сборн. Вопросы морфологии, стр. 56 (1953). ¹¹ Т. С. Иванова, ДАН, 114, № 4 (1957).

Ю. И. СОРОКИН, В. Г. СНОПКОВ и В. М. ГРИНБЕРГ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОСИНТЕЗА ФИТОПЛАНКТОНА
ОТ ПОДВОДНОЙ ОСВЕЩЕННОСТИ В ВОДАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ
АТЛАНТИЧЕСКОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком В. В. Шулейкиным 22 IX 1958)

С марта по июнь 1958 года на экспедиционном океанографическом судне «Седов» проводились комплексные океанографические исследования в центральной части Атлантического океана. Наряду со стандартными гидрологическими наблюдениями были широко поставлены исследования первичной продукции органического вещества за счет фотосинтеза фитопланктона в толще воды, а также наблюдения за подводной освещенностью. Полученные результаты океанографических и гидробиологических исследований в водах открытой части центральной Атлантики, а также у западного побережья Африки представляют научный и практический интерес.

Зависимость фотосинтеза в толще воды от подводной освещенности определялась на семи суточных станциях, а на некоторых из них эти определения удалось сделать трижды. Такое весьма подробное изучение толщины слоя фотосинтеза в тропической зоне океана проводилось впервые. Это особенно важно, так как восточная часть Атлантики, прилегающая к западному побережью Африки, представляет большой интерес с точки зрения рыбного промысла.

В настоящей работе рассматривается вопрос о зависимости скорости фотосинтеза от подводной освещенности. Исходным материалом явились наблюдения за подводной освещенностью, а также результаты определения первичной продукции органического вещества за счет фотосинтеза фитопланктона изотопным методом.

Наблюдения за подводной освещенностью проводились с помощью фотоэлектрического измерителя подводной освещенности ФМПО-57. Последний успешно прошел испытания в феврале 1958 года на Черноморской экспериментальной научно-исследовательской станции Института океанологии и был признан годным к работе в море.

С помощью ФМПО-57 можно измерять подводную освещенность на глубине от 0 до 100 м с заякоренного или лежащего в дрейфе судна.

Прибор состоит из приемной и регистрирующей частей, соединенных между собой шестижильным кабелем КРП-6 \times 1 диаметром 19 мм. Приемной частью фотометра являются пять датчиков, снабженных фотоэлементами с площадью рабочей поверхности 25 см² каждый. Датчики, находящиеся на общей основе, помещены в герметические латунные корпуса, закрытые сверху выпуклыми молочными стеклами. Регистрирующей частью является электронный автоматический потенциометр ЭПП-09. Подводная освещенность определялась при естественном освещении как в белом свете, так и в трех участках видимой части спектра с длинами волн $\lambda_{\text{макс}}$ 405, 530 и 680 м μ , выделяемыми стеклянными светофильтрами. Для измерения подводной освещенности датчики фотометра последовательно помещались на различные горизонты. Под действием света в фотоэлементах возникал фототок, который регистрируется потенциометром, и затем с помощью градуировочных графиков электрические сигналы переводятся в единицы освещенности в люксах.

Наблюдения за подводной освещенностью в Атлантическом океане про-
 ились на 19 станциях, причем на суточных станциях — через каждые
 аса. Для характеристики проникновения света на глубину для каждой
 нции были рассчитаны коэффициенты подводной освещенности (h) как
 ошение освещенности на глубине z к освещенности на поверхности z^0 .
 Сущность определения зависимости скорости фотосинтеза на разных
 бинах от подводной освещенности (фактор K_T) описана (¹) и в основном
 гонт в следующем. В склянки набираются пробы воды с какого-нибудь
 ого горизонта. Затем в них добавляется равное количество радиоактивно-
 о карбоната $\text{Na}_2\text{C}^{14}\text{O}_3$, после чего они погружаются на различные го-
 нты на срок от половины до целого светового дня.

В данном случае склянки выдерживались на горизонтах 0, 10, 20, 30,
 75, 100 и 150 м. На этих же горизонтах, исключая глубину 150 м,
 изводились наблюдения за подводной освещенностью.

Содержащиеся в воде водоросли в процессе фотосинтеза переводят ра-
 активный углерод C^{14} из карбоната в состав органического вещества
 его тела. После экспозиции в море склянки извлекаются, вода из них
 фильтровывается через мембранный фильтр, задерживающий клетки
 гопланктона. Поместив эти фильтры под счетчик и определив их радио-
 ивность можно определить количество усвоенного водорослями за время
 та карбоната, содержащего C^{14} .

Таблица 1

Высота солнца	Облачность, количество (балл)	Состояние моря, балл	Прозрачность		Сев. широта	Зап. долгота	Освещенность на различных горизонтах *							
			Цвет моря				0	10	25	30	50	75	100	
11°56'	Кучево-дождевые св. 2	Зыбь	2	30	27°11'	19°12'	0	10	25	30	50	75	100	
							2300	1600	970	870	530	230	120	
26°55'	Ясно	3	4	20	15°39'	18°08'	0	9	23	27	47	70	84	
							7800	5000	410	260	180	17	14	
26°20'	Кучевые С 10	2	2	27	13°22'	23°11'	0	10	23	28	48	70		
							5300	2100	1200	950	450	140		
11°38'	Высоко-кучевые, слоисто-кучевые	Зыбь	3	25	0°00'	36°56'5"	0	10	25	30	50	75	100	
							12100	5550	3330	2331	910	460	278	
65°37'	Высоко-слоистые, слоисто-кучевые, кучевые Ac, Sc, Ci 9/7	Зыбь	1	32	19°57'7"	49°35'7"	0	10	25	30	50	75	100	
							12100	7104	5328	4995	3219	1776	666	

* Над чертой — горизонт в метрах, под чертой — освещенность в люксах.

Поскольку обычная углекислота (C^{12}O_2) и радиоактивная углекислота
 C^{14}O_2) усваиваются почти с одинаковой скоростью, то по количеству усвоен-
 го C^{14} можно рассчитать общее количество CO_2 , усвоенного водорослями
 счет фотосинтеза во время опыта, т. е. определить первичную продукцию
 определенном объеме воды.

Огношение величины радиоактивности фильтров из склянок, выдержан-
 их на разных глубинах, к радиоактивности фильтра из склянки, выдер-
 нной у поверхности, и дает значение K_T для соответствующих горизон-
 в, так как скорость фотосинтеза и пропорциональная ей радиоактивность
 льтров будут зависеть только от освещенности на разных горизонтах.

Зависимость скорости фотосинтеза от подводной освещенности описывалась на семи суточных станциях. Рассматриваемые станции №№ 12 и 15 расположены вдоль западного побережья Африки, станция № 31 находится на экваторе вблизи северо-восточного побережья Южной Америки и станция № 34 находится в южной части Саргассова моря.

В табл. 1 приводятся результаты наблюдений за подводной освещенностью на этих станциях. Прежде всего они указывают на сильную изменчивость величин подводной освещенности в зависимости от определяющих факторов. Обращает на себя внимание также распределение освещенности в толще воды на прибрежной станции (№ 12) в условиях сильного развития фитопланктона и относительно низкой прозрачности (20 м). Здесь величина подводной освещенности значительно меньше в сравнении с освещенностью в толще вод тропической и приэкваториальной зоны (станции №№ 15,

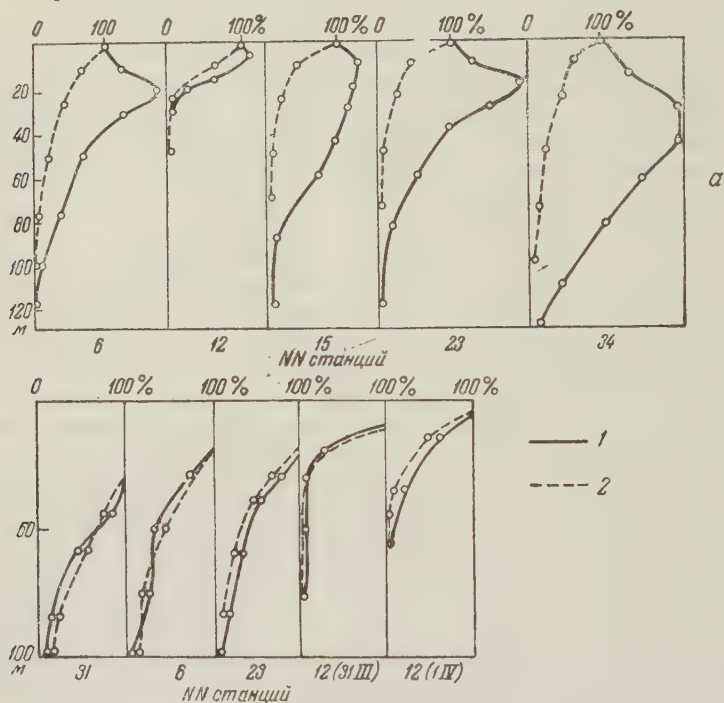


Рис. 1

На рис. 1 а приводится пример сопоставления данных, характеризующих изменение коэффициентов скорости фотосинтеза K_T (1) и подводной освещенности η (2) с глубиной. Из графиков видно, что до определенной глубины существует обратная зависимость между фотосинтезом и подводной освещенностью, т. е. наблюдается эффект угнетения фотосинтеза в верхнем слое.

На горизонте, где освещенность составляет 30—50% от освещенности на поверхности и является для водорослей оптимальной, скорость фотосинтеза достигает максимума. В рейсе экспедиционного судна «Витязь» удалось установить, что в Японском море и северо-западной части Тихого океана, где весной полностью отсутствует световое угнетение фотосинтеза в поверхностном слое, наблюдалась прямая зависимость между подводной освещенностью и скоростью фотосинтеза в толще воды. В случае наличия светового угнетения эта зависимость может быть проанализирована лишь начиная от горизонта максимальной скорости фотосинтеза и глубины. На рис. 1 б представлен график, на который нанесены значения K_T и η . Коэффициент K_T при этом определялся как отношение скорости фотосинтеза

разных горизонтах к принятой за 100% максимальной скорости фотосинтеза. Для вычисления коэффициента подводной освещенности также принималась освещенность за 100% на горизонте максимальной скорости фотосинтеза.

Как видно из рис. 1 а, изменение скорости фотосинтеза в слое светового угнетения находится в обратной зависимости от подводной освещенности. Установлено, что обратная зависимость скорости фотосинтеза от подводной освещенности в открытой части океана наблюдается в поверхностном слое до глубины 20—40 м, а в прибрежных районах на глубине 5—10 м. Из рис. 1 видно, что изменение скорости фотосинтеза ниже слоя светового угнетения находится в прямой зависимости от изменения подводной освещенности.

Таким образом, закономерность, установленная в северных водах, где отсутствует световое угнетение, существует также и в тропических водах, она проявляется ниже слоя максимальной скорости фотосинтеза.

Институт океанологии
Академии наук СССР

Поступило
18 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. И. Сорокин, М. В. Козлянинов, ДАН, 116, № 5 (1957). ² В. В. Лейкин, Физика моря, 1948. ³ E. S. Nielsen, A. Jensen, Dan. Deep-Sea Exp. round the World, Galathea Reports, Copenhagen, 1, 1951, p. 149.

З. М. ЗАЙЦЕВА и Н. В. ОРЛОВА

К ВОПРОСУ О ЗНАЧЕНИИ ФОСФОРА ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИТЕТРАЦИКЛИНА

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 10 IX 1958)

Фосфор является важнейшим элементом, необходимым как для химических, так и для энергетических процессов в клетке. В последние годы появилось ряд работ (^{1, 5, 7, 13, 14, 17}), указывающих на большое значение органического фосфора для биосинтеза антибиотиков. В отношении *A. niger*, продуцента окситетрациклина, известно, что он образует максимальное количество антибиотика при содержании в среде строго определенного количества этого элемента (⁸). Механизм же действия фосфата на процесс биосинтеза окситетрациклина остается совершенно неясным.

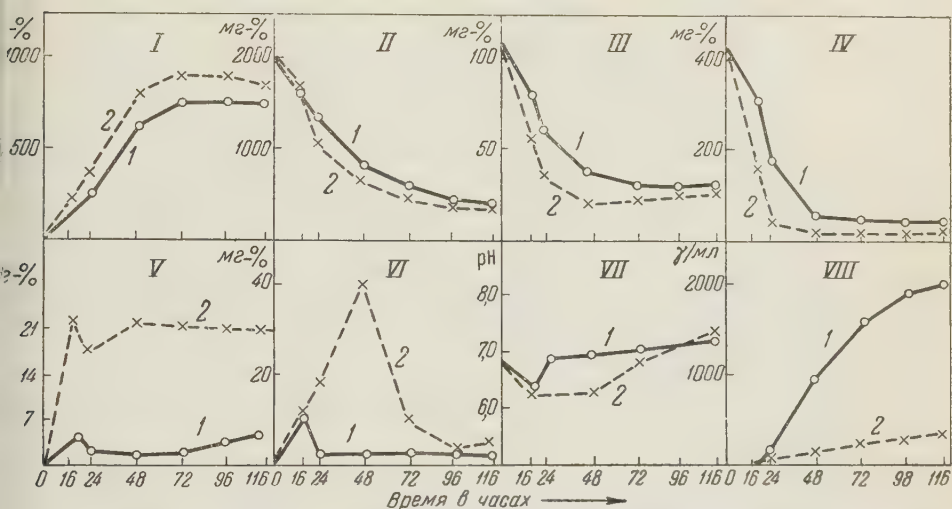
В настоящем исследовании проведено сопоставление хода ферментации и содержания фосфорных фракций в мицелии *Act. niger* при выращивании продуцента на среде с оптимальной концентрацией фосфора (5 мг-%) и на обогащенной фосфором среде (20 мг-%).

Работа проводилась со штаммом *Act. niger* ЛС-Т-118, полученным из лаборатории селекции нашего института. Состав использованной синтетической среды, методы культивирования продуцента и методы определения рН, углеводов, азота, фосфора и окситетрациклина описаны ранее (^{8, 12}). Летучие кислоты отгонялись с водяным паром и титровались 0,01 N NaOH. В отгонах определялась муравьиная кислота сулемовым методом. По разности между общей кислотностью и количеством муравьиной кислоты определялась уксусная кислота. Параллельно отгоны упаривались и хроматографировались. Янтарная кислота определялась путем 24-часовой экстракции эфиром в экстракторе для жидкостей и последующим титрованием 0,1 N NaOH. Наличие других нелетучих кислот проверялось хроматографированием экстракта. Пировиноградная кислота определялась по методу Умбрейта. Мицелий для анализа фосфорных фракций сушился до воздушно-сухого состояния по Белозерскому (²). Фракционирование проводилось по Шнайдеру (¹⁸). Нуклеиновые кислоты определялись спектрофотометрически после 20 мин. экстракции 6% HClO₄ при 100°. Во всех таблицах и на рисунках представлены средние данные не менее чем из 3 опытов.

При ферментации на синтетической среде, как видно из рис. 1, избыток фосфора существенно сказывается на всем обмене веществ *Act. niger*. Избыток фосфора ускоряется рост продуцента и накапливается больше биомасса (рис. 1, I). Более энергичному росту соответствует и более быстрое потребление углеводов (II) и азота (III), более быстрое использование янтарной кислоты (IV). Что касается продуктов метаболизма, то на среде с избытком фосфора накапливается больше летучих кислот, главным образом уксусной (V), и больше пировиноградной кислоты (VI). Больше накоплению кислот на среде с избытком фосфора соответствует и более низкое значение рН по ходу ферментации. На среде с избытком фосфора образование окситетрациклина снижается в 5—6 раз, продуктивность мицелия в этом случае очень низкая (не превышает 1 γ/мг · час) и почти

яется по ходу ферментации, тогда как на среде с 5 мг-% фосфора продуктивность мицелия после 24 час. возрастает (6,0—6,8 $\gamma/\text{мг} \cdot \text{час}$) и в течение всей второй фазы ферментации держится на значительном уровне 3—2,9 $\gamma/\text{мг} \cdot \text{час}$).

Как уже отмечалось нами ранее (⁸), накопление антибиотика совпадает с переходом культуры во вторую фазу развития и с ростом вторичного мицелия. Состав среды, в которой происходит рост вторичного мицелия, резко отличается от исходной, в частности в ней присутствуют только следы органического фосфора. Это обстоятельство дало возможность предположить, что вторичные гифы качественно отличны от первичных.



с. 1. Динамика роста *Act. rimosus* ЛС-Т-118 и биохимических изменений в среде. — мицелий (абсолютно сухой вес), II — углеводы, III — общий азот, IV — янтарная кислота, V — уксусная кислота, VI — пировиноградная кислота, VII — pH, VIII — оксигетратетрациклин. 1 — при 5 мг-% неорганического фосфора, 2 — при 20 мг-%

Чтобы убедиться в этом, было проведено исследование фосфорных фракций мицелия, выращенного на оптимальной по содержанию фосфора и обогащенной фосфатом среде.

Как видно из рис. 2, при более низкой концентрации фосфора в среде содержание общего фосфора в мицелии по ходу развития продуцента уменьшается, особенно резкое снижение имеет место в период перехода его во вторую фазу (24—48 час.).

В мицелии, выращенном на среде с избытком фосфора, максимум общего фосфора сдвинут на 24 час. (вместо 16 час.), и содержание общего фосфора мицелии сравнительно мало меняется по ходу развития, все время оставаясь на высоком уровне ($\sim 2,0\%$).

Распределение фосфора между кислоторастворимой и кислотонерастворимой фракциями представлено на рис. 3.

Количество фосфора в среде почти не влияет ни на уровень, ни на характер кривой кислоторастворимого фосфора (рис. 3, II). Эта фракция и в том, и в другом случае представлена в основном минеральным фосфором. Ни фитин, ни кислоторастворимых полифосфатов обнаружить не удалось. Полученные результаты расходятся с данными Губерниевы с сотр. (^{6,7}), обнаруживших фитин в мицелии *Act. rimosus* при выращивании культуры на среде с кукурузным экстрактом. При этом надо отметить, что и характер кривой, и количество общего и кислоторастворимого фосфора в изучаемом объекте, по данным этих авторов, несколько иной. Возможно, это объясняется тем, что вышеуказанные исследования проводились с другим штаммом *Act. rimosus* и на другой среде.

Количество неорганического фосфора в среде отражается на содержании в мицелии кислотонерастворимой фракции (рис. 3, 11).
Фосфор этой фракции представлен в основном фосфором нуклеиновых кислот (рис. 4). Наиболее богат нуклеиновыми кислотами молодой часовой первичный мицелий. После 24 час. содержание нуклеиновых кислот в мицелии резко падает, а с 48 час. и до конца ферментации остается почти без изменений.

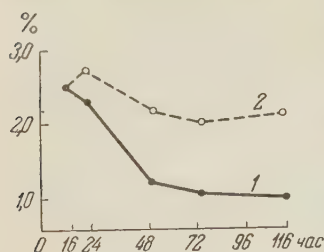


Рис. 2. Изменение содержания общего фосфора в мицелии *Act. rimosus* ЛС-Т-118 (к сухому весу мицелия). Обозначения те же, что на рис. 1

Избыток фосфора в среде способствует более энергичному синтезу нуклеиновых кислот в мицелии, особенно во второй фазе развития. В данных условиях в этот период общий уровень нуклеиновых кислот в 2 раза выше, чем в мицелии, выращенном на среде с 5 мг-% фосфора.

Кислотонерастворимых полифосфатов в мицелии *Act. rimosus*, как правило, не обнаруживается, и лишь некоторое их количество появляется в случае избытка фосфора (табл. 1).

При анализе данных, полученных по кислотонерастворимой фосфорной фракции, было установлено, что наряду с фосфором нуклеиновых кислот и фосфором полифосфатов на среде с избытком фосфата в мицелии накапливается и в довольно значительных количествах (до 0,8%) какая-то трудногидролизуемая форма фосфора.

Аналогичные данные были получены Белозерским и Наумовой⁽⁴⁾ для продуцента стрептомицина. Авторами было установлено, что это фосфор фосфорилированных полисахаридов.

Таблица

Баланс фосфора кислотонерастворимой фракции в мицелии *Act. rimosus* ЛС-Т-118 (в процентах на сухой вес мицелия)

Фосфор в среде	24 час.				48 час.				72 часа				120 час.			
	Р	Р _{нк}	Р _п	Р _х	Р	Р _{нк}	Р _п	Р _х	Р	Р _{нк}	Р _п	Р _х	Р	Р _{нк}	Р _п	Р _х
5 мг-%	1,0	0,9	Нет	0,1	0,52	0,47	Нет	0,05	0,42	0,34	Нет	0,08	0,45	0,32	Нет	0,18
20 мг-%	1,3	1,0	Нет	0,3	1,5	0,77	0,15	0,57	1,62	0,64	0,17	0,81	1,6	0,62	0,18	0,81

Примечание. Р — общий фосфор кислотонерастворимой фракции; Р_{нк} — фосфор нуклеиновых кислот; Р_п — фосфор кислотонерастворимых полифосфатов; Р_х — «избыточный», неидентифицированный фосфор (определялся по разности между Р и (Р_{нк} + Р_п)).

В данной же работе природа этого фосфора не изучалась. Можно лишь отметить, что накопление «избыточного» фосфора и фосфора кислотонерастворимых полифосфатов коррелирует с образованием гранул волюта в мицелии, выращенном на среде, обогащенной фосфатом.

Итак, избыток фосфора в среде влечет за собой качественные изменения в составе мицелия *Act. rimosus* ЛС-Т-118, обогащение его нуклеиновыми кислотами, особенно во вторую фазу развития продуцента.

Обмен нуклеиновых кислот у актиномицетов изучали Белозерский⁽³⁾ и Прокофьева-Бельговская и Демьяновская⁽⁹⁾ у продуцента стрептомицина; Биффи⁽¹³⁾, ди Марко и др.⁽¹⁴⁾, Губерниев и др.⁽⁶⁾ у *Act. aureus*; Губерниев и др.⁽⁷⁾ и Доскочил и др.⁽¹⁶⁾ у *Act. rimosus*. Все упомянутые авторы отмечали высокое содержание нуклеиновых кислот в мицелии в начале развития и снижение количества их в процессе роста. Биффи и ди Марко и др. наблюдали также, что избыток фосфора влечет за собой более энергичное накопление нуклеиновых кислот.

Нуклеиновокислый обмен, составляя основу таких жизненно необходимых процессов в клетке, как синтез белка и фракционирование ферментов

к систем, определяет прежде всего особенности жизненного цикла культуры. В свою очередь только определенный характер роста и развития культуры создает условия для интенсивного образования антибиотика. Изменение нуклеиновокислого обмена под влиянием избытка фосфора влечет за собой и изменение физиологических функций культуры: уси-

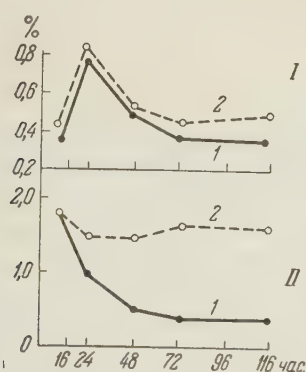


Рис. 3

3. Изменение содержания кислоторастворимого и кислотонерастворимого фосфора в мицелии *Act. rimosus* ЛС-Т-118 (к сухому весу мицелия). I — кислоторастворимая фосфорная фракция мицелия; II — кислотонерастворимая фосфорная фракция мицелия. I и 2 — то же, что на рис. 1

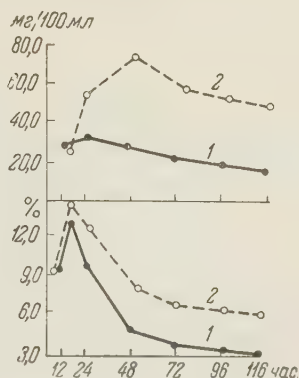


Рис. 4

4. Изменение содержания нуклеиновых кислот в мицелии *Act. rimosus* ЛС-Т-118. Обозначения те же, что на рис. 1

застается рост, более энергично потребляются питательные вещества, изменяется углеводный обмен: накапливается больше уксусной и пировиноградной кислот. Одновременно происходит торможение синтеза окситетрациклина. Исходя из приведенных данных можно думать, что в отношении образования окситетрациклина, по-видимому, имеют место те же закономерности, которые были установлены ди Марко и др. ^(14,15) и Шен-отр. ⁽¹⁷⁾ в отношении образования хлортетрациклина продуцентом *Act. teofaciens*. Можно предположить, что окситетрациклин является одним из побочных продуктов углеводного обмена, накопление которого зависит от своеобразных условий в определенной фазе развития продуцента.

Выражаем глубокую благодарность акад. В. Н. Шапошникову за руководство и ценные указания, сделанные при выполнении работы.

Всесоюзный научно-исследовательский институт антибиотиков

Поступило
10 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. Л. Бринберг, О. Б. Грабовская, Микробиология, 27, 4, 407 (1958).
- ² Н. Н. Белозерский, Н. И. Проскуряков, Практическое руководство по химии растений, М., 1952.
- ³ А. Н. Белозерский, М. А. Знаменская, Биохимия, 19, в. 2, 236 (1954).
- ⁴ А. Н. Белозерский, И. Б. Наумова, Н. 115, № 5 (1957).
- ⁵ А. А. Бельговская, Л. А. Попова, Микробиология, № 1 (1959).
- ⁶ М. А. Губерниев, Н. А. Уголева, Л. И. Торбокина, Антибиотики, № 3, 8 (1956).
- ⁷ М. А. Губерниев, Н. А. Уголева, Л. И. Торбокина, Антибиотики, № 6, 21 (1956).
- ⁸ З. М. Зайцева, Н. В. Орлова, Микробиология (в печати).
- ⁹ А. А. Прокофьева-Бельговская, Н. С. Демьяновская, Микробиология, 26, в. 1, 28 (1957).
- ¹⁰ А. С. Спирин, Биохимия, 23, 656 (1958).
- ¹¹ Л. А. Попова, Тр. Всесоюз. научно-иссл. инст. антибиотиков, (1959).
- ¹² В. Н. Шапошников, З. М. Зайцева, Н. В. Орлова, ДАН, № 2, 179 (1958).
- ¹³ G. Biffi, G. Borretti, A. Di Marco, P. Pennella, J. Microbiol., 2, 288 (1954).
- ¹⁴ A. Di Marco, G. Borretti, Giorn. di microbiol., 2, № 1—3 (1956).
- ¹⁵ A. Di Marco, G. Borretti, P. Julita, P. Pennella, Rev. Ferment. Ind. Aliment., 11, 3, 140 (1956).
- ¹⁶ J. Dockočil, B. Siky et al., J. Gener. Microbiol., 18, 2, 302 (1958).
- ¹⁷ S. C. Shen, H. I. Soong, J. Chen, Act. Exp. Biol. Sinica, 2, 5 (1956).
- ¹⁸ W. C. Schneider, J. Biol. Chem., 161, 293 (1945).

В. Я. БРОДСКИЙ, Э. Я. ГРАЕВСКИЙ и И. А. СУЕТИНА

О ПУТЯХ ВЛИЯНИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНЫХ НУКЛЕОТИДОВ И НУКЛЕОЗИДОВ В КЛЕТКАХ КОСТНОГО МОЗГА

(Представлено академиком А. И. Опариным 19 IX 1958)

Изменению нуклеинового обмена придается важное значение в развитии лучевой реакции (¹⁻⁵). Многочисленные литературные данные показывают, что эти изменения принадлежат к числу наиболее ранних (⁶⁻⁸), что нуклеиновые соединения легко деполимеризуются в организме и особенно in vivo под влиянием сравнительно небольших доз радиации (^{4, 8-10}) и что нарушение синтеза нуклеиновых кислот наступает как в непосредственно облученных участках тела, так и, в несколько меньшей степени, в экранованных тканях облученного организма (¹¹⁻¹³).

Вместе с тем имеются указания, что подавление синтеза ДНК, определяемое суммарно в облученной ткани, происходит параллельно уменьшению числа жизнеспособных клеток (¹⁴). В связи с этим представляется интерес исследовать изменение нуклеиновых кислот и их предшественников и производных — свободных нуклеотидов и нуклеозидов — в оставшихся неповрежденными рентгеновскими лучами клетках. Это способствовало бы выяснению вопроса о том, предшествуют ли количественные изменения нуклеиновых соединений нарушениям морфологической структуры клеток или они являются следствием других процессов, вызванных в организме облучением. Ранее было показано (¹⁵), что содержание нуклеиновых кислот в ядрах внешне неповрежденных клеток костного мозга облученных мышей заметно не изменялось в течение первых суток после облучения, т. е. когда в этом органе развивались и завершались деструктивные процессы. Однако в таких неповрежденных клетках отмечалось резкое снижение количества веществ кислоторастворимой фракции. Спектрофотометрия таких кислотных экстрактов (раствор веществ, удаленных из клеток холодной хлорной кислотой) показала четкий максимум поглощения лучей с длиной волны 260 мμ, типичный для пуринов и пиримидинов. Условия экстрагирования позволяют предполагать, что исследованы свободные низкополимерные нуклеотиды и нуклеозиды. Содержание нуклеотидов, измерявшееся с помощью количественного цитохимического метода непосредственно в клетках, уменьшалось вдвое сразу же после облучения и достигало минимума через 6 час. Через 24 часа их состав восстанавливался. Наша работа подтвердила данные М. Н. Мейселя (¹⁶), который обнаружил увеличение содержания свободных нуклеотидов в фильтратах осевших дрожжей сравнительно с необлученными. Автор считает, что это явление происходит в результате лабилизации (деполимеризации) нуклеиновых кислот под действием радиации. Однако исходя из нашего изучения химии самих клеток можно думать, что увеличение количества пуринов и пиримидинов в среде происходит вследствие выхода свободных нуклеотидов из клеток после облучения. Обогащение среды этими веществами может осуществляться также за счет повреждения или даже разрушения части клеток радиацией и происходящего при этом распада нуклеиновых кислот. Таким образом, в поврежденных клетках действительно имеет место четливое снижение количества нуклеиновых кислот и нуклеотидов.

Уже эти исследования показали, что лучевое поражение клетки не связано непосредственно с предшествующим изменением количества нуклеиновых кислот. Для решения вопроса о зависимости между уменьшением количества нуклеотидов и деструкцией клеток требовались дополнительные исследования. Необходимо было выяснить, определяются ли изменения содержания свободных нуклеотидов местным действием радиации или же они обусловлены дистанционными влияниями.

Опыты ставились на белых мышах обоего пола в возрасте 6—8 недель, весом 18—22 г. Животные подвергались воздействию рентгеновскими лучами в дозе 700 г при следующих условиях облучения: 180 кв, 15 ма, фильтр 0,5 мм Си, расстояние 22 см, мощность дозы 94 г/мин. Варианты опыта были следующими: 1) общее облучение, 2) облучение правой половины тела, 3) облучение одной задней конечности, 4) экранирование обеих задних конечностей при облучении остальных частей тела (в качестве экрана были использованы свинцовые пластины толщиной 3 мм). Через 6 час. после облучения животных убивали и для исследования брали костный мозг из облученной и экранированной конечностей. Количество нуклеотидов определялось методом ультрафиолетовой цитсфотометрии * (¹⁵, ¹⁷) в ядрах миелобластов и сегментоядерных специальных лейкоцитов (нейтрофилов). В опытах было использовано 73 мыши (8—14 животных на каждый вариант опыта). В каждом случае фотометрировалось по 50—120 клеток.

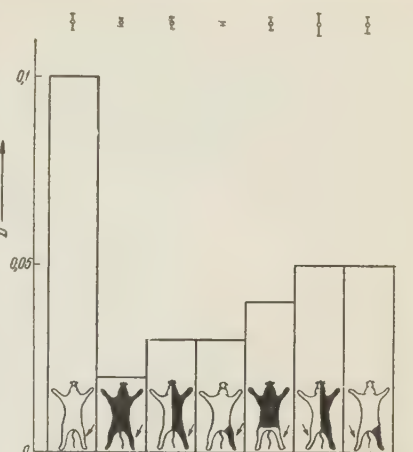


Рис. 1. Изменение средней оптической плотности свободных нуклеотидов в миелобластах костного мозга мышей через 6 час. после облучения. Зачернены облучавшиеся участки. Стрелкой обозначена конечность, из которой брался костный мозг. Величины ошибок средних арифметических указаны выше графика

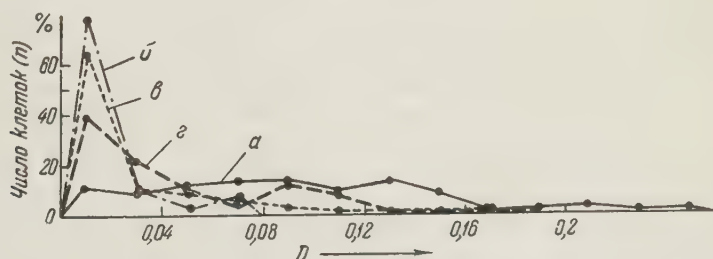


Рис. 2. Вариационные кривые оптической плотности свободных нуклеотидов в миелобластах костного мозга мышей через 6 час. после облучения. Объяснение в тексте

Результаты измерений оптической плотности (пропорциональной концентрации) свободных нуклеотидов в ядрах миелобластов нормальных в облученных животных представлены на рис. 1 и 2. При общем облучении мышей происходит значительное (приблизительно в пять раз) умень-

* Здесь и в дальнейшем вещества кислоторастворимой фракции мы для краткости называем нуклеотидами, хотя в эту фракцию могут, кроме нуклеотидов, входить нуклеозиды и некоторая примесь свободных аминокислот. Экстракция нуклеотидов с мазков костного мозга производилась 5% хлорной кислотой в течение 7 мин. (температура около 1°). Экстрагирование 5% трихлоруксусной кислотой (¹⁵) удаляет сходные количества вещества.

шение средней оптической плотности * кислоторастворимой фракции. При облучении половины тела или одной конечности количество нуклеотидов в непосредственно облученных миэлоблестах снижается почти в той же степени, что и при общем облучении. Казалось бы, изменение содержания исследуемых веществ вызвано местным действием радиации. Однако в экранируемых конечностях, независимо от размеров защищаемого участка тела, также происходит отчетливое (приблизительно в два раза) снижение средней оптической плотности нуклеотидов. Таким образом, изменение кислоторастворимой фракции в миэлоблестах из экранированной конечности костного мозга, хотя они и менее выражены, чем в клетках облученной конечности (различия статистически достоверно), свидетельствуют о значительной роли в эффекте изменения нуклеотидов дистанционных влияний.

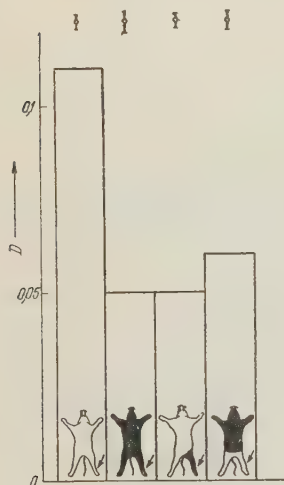


Рис. 3. Изменение средней оптической плотности свободных нуклеотидов в сегментоядерных специальных лейкоцитах костного мозга мышей через 6 час. после облучения. Обозначения те же, что на рис. 1

Анализ вариационных кривых оптической плотности нуклеотидов показывает, что в нормальных (необлученных) миэлоблестах оптическая плотность при средней величине 0,10 колеблется от 0,01 до 0,26 (рис. 2а). При этом подавляющее большинство клеток (около 85%), имеющую оптическую плотность в пределах 0,02—0,16, число клеток с предельно низким содержанием нуклеотидов ($D = 0—0,02$) не превышает 10%. При любых вариантах опыта — как в облученной, так и в экранированной конечностях — происходит резкое увеличение группы клеток, ядра которых содержат минимальное количество исследуемых веществ. Так, при общем облучении (рис. 2б) около 80% клеток практически не содержат свободных нуклеотидов. В локально облученной конечности (рис. 2в) число клеток с таким же минимальным содержанием веществ (0,00—0,02) составляет 65% от общего их числа (119 клеток). В симметричной экранированной конечности (рис. 2г) количество клеток с наиболее низким содержанием нуклеотидов также достаточно велико — около 40%. Однако в этом случае заметно, до 20%, увеличивается число клеток оптической плотностью нуклеотидов 0,10—0,12 по сравнению с 2% для непосредственно облученной конечности. Сходные изменения наблюдаются

и в зрелых клетках крови — сегментоядерных специальных лейкоцитах (рис. 3). В ядрах нейтрофилов как при общем облучении, так и локально облученной конечности количество нуклеотидов через 6 час. после облучения снижается вдвое. В экранированных конечностях изменения выражены слабее, хотя средняя величина не отличается от таковой в непосредственно облученном костном мозге. Таким образом, в случае нейтрофилов дистанционный эффект выражен сильнее, чем в случае миэлоблестов.

Представленные материалы указывают на то, что при всех вариантах облучения, — как в непосредственно облученной ткани, так и в экранированной, — через 6 час. после воздействия имеет место значительное падение количества нуклеотидов. При дистанционных влияниях радиации этот эффект выражен почти в той же степени, что и в локально облученных клетках. Отсюда следует, что и в непосредственно облученных тканях изменение содержания нуклеотидов вызвано в основном (если не полностью)

* При математической обработке результатов мы рассчитывали среднее арифметическое и медиану для каждого варианта опыта. Так как эти величины отличаются несущественно, мы находим возможным приводить в работе только средние арифметические значения.

дистанционным действием радиации. Несколько более сильный эффект, наблюдаемый в облученном костном мозге по сравнению с экранированным, может быть связан с тем, что факторы, обуславливающие дистанционное влияние, возникали в непосредственной близости от исследуемых структур. Это касается связи между динамикой изменения количества нуклеотидов, а также массовым разрушением клеток в радиочувствительных системах угнетением их митотической активности в облученном организме, то она представляется сомнительной. В то время как деструктивные процессы великом, а нарушения клеточного деления в основном определяются местным действием радиации (¹⁸), падение содержания свободных нуклеотидов нуклеозидов является следствием дистанционных влияний.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
26 VI 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Ahlström, H. Euler, G. Hevesy, Ark. kemi, mineral., och. geol., 19, 1, № 9 (1944). ² G. Hevesy, Nature, 163, 869 (1949). ³ Л. Ф. Ларионов, Вестн. рентгенол. и радиол., 2, 3—6 (1954). ⁴ А. М. Кузин, Очерки по радиобиологии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 5. ⁵ А. М. Кузин, Н. Б. Стражевская, Итоги науки. Радиобиология, Изд. АН СССР, 1947, стр. 50. ⁶ В. Е. Holmes, Brit. J. Radiol., 20, 450 (1947). ⁷ R. Abrams, Arch. Biochem., 30, 90 (1951). ⁸ А. Г. Паулинский, Тр. сессии АН СССР по мирному использованию атомной энергии, М., 1955, стр. 85. ⁹ G. Limperos, W. Mosher, Am. J. Roentgenol., Rad. Therap., 63, 81, 691 (1950). ¹⁰ J. Weiss, Nature, 169, № 4298, 460 (1952). ¹¹ В. Е. Holmes, Brit. J. Radiol., 22, 260, 487 (1949). ¹² А. М. Кузин, Е. В. Будилова, ДАН, 1, № 5, 1183 (1953). ¹³ Е. А. Диковенко, Мед. радиол., 3, 2, 42 (1958). ¹⁴ S. R. Pele, A. Howard, Rad. Res., 3, 2, 135 (1955). ¹⁵ В. Я. Бродский, И. А. Сутина, Биофизика, 3, в. 1, 92 (1958). ¹⁶ М. Н. Мейсель, Действие облучения на организм, М., 1955, стр. 78. ¹⁷ В. Я. Бродский, Усп. совр. биол., 12, 89 (1956). ¹⁸ Э. Я. Граевский, Н. Ф. Баракина и др., Радиобиология, Изд. АН СССР, 1958, стр. 10.

А. Ф. ИВАНИЦКАЯ

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ОБЛУЧЕННОЙ СРЕДЫ γ -ЛУЧАМИ Co^{60} ПРИ ЭКСПЛАНТАЦИИ В НЕЙ СЕЛЕЗЕНКИ МЫШИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 28 VIII 1958)

При действии абсолютно смертельных доз радиации на организм кроветворные органы оказываются одними из наиболее радиочувствительными и повреждаются в первые же часы (^(1,2) и др.). Но не все клеточные элементы этих органов реагируют на действие ионизирующих излучений одинаково. Так, клетки стромы, например, оказываются более устойчивыми, нежели свободные кровяные элементы, особенно лимфоциты (⁽³⁻⁷⁾ и др.).

Однако изучение отдельных клеточных форм при тотальном облучении организма дает лишь общее представление об их повреждаемости. Повреждаются ли они при этом в результате непосредственного действия на них радиации, или же их изменения происходят под воздействием организма как целого, с уверенностью ответить нельзя. Для изучения реакции этих элементов на действие радиации при устранении влияния организма как целого удобен метод культуры ткани.

С этой целью мы культивировали селезенку нормальной необлученной мыши в среде, состоящей из плазмы курицы с экстрактом из селезенки мыши, по методу висячей капли. На другой день после изготовления культур мы облучали их γ -лучами Co^{60} в дозе 100 000 г при мощности дозы 600 г/мин.

Однако проведенные эксперименты, устранив влияние организма как целого, не исключили возможности воздействия на клетки растущих культур через жидкую часть среды (экстракт и плазму), в которой разыгрываются первичные радиационно-химические явления (⁽⁸⁻¹¹⁾ и др.).

Оставив в стороне выяснение непосредственного действия радиации на растущие клетки в культурах, мы предприняли настоящую работу с целью выяснения участия и значения облученной среды на растущие клетки при эксплантации в ней кусочков селезенки. Среду (экстракт плазму) мы подвергали облучению γ -лучами Co^{60} в дозах 1,5 млн., 669 000, 100 000 и 5000 г, высаживали в нее кусочки необлученной селезенки и наблюдали за отдельными клеточными элементами прижизненно и по фиксированным препаратам. Фиксация культур производилась немедленно после облучения, через сутки и через двое. Культуры фиксировались по Сан-Феличе с редуцированным содержанием хромового ангидрида и окрасивались гемалауном с эозином и по Фельгену.

Плазма, облученная 1,5 млн. и 669 000 г и (в меньшей степени) 100 000 г, обесцвечивалась и разжижалась (^(12,13) и др.), так что коагуляции сгустков при добавлении к ней экстракта во время изготовления культур не происходило. В связи с этим настоящую работу мы проводили только с плазмой облученной 5000 и 100 000 г.

Среда, облученная 100 000 г, использовалась в день ее облучения, через сутки и через двое. Плазма и экстракт во время облучения и при дальнейшем хранении содержались во льду.

Из эксплантатов необлученной селезенки, высаженных в облученную среду немедленно или через 1,5—2 часа после ее облучения, миграция свободноподвижных клеток начиналась, как и в контроле, сразу после из-

говления культур. Однако вышедшие клетки лимфоидного и миелоидного происхождения оказывались нежизнеспособными (рис. 1а). Уже через 6 час., а тем более через сутки, они полностью дегенерировали. Немногочисленные клетки соединительной ткани тоже оказывались поврежден-

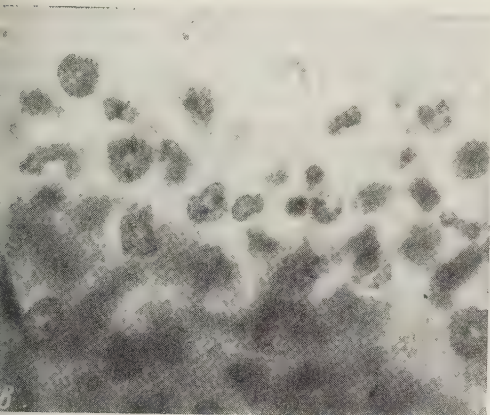
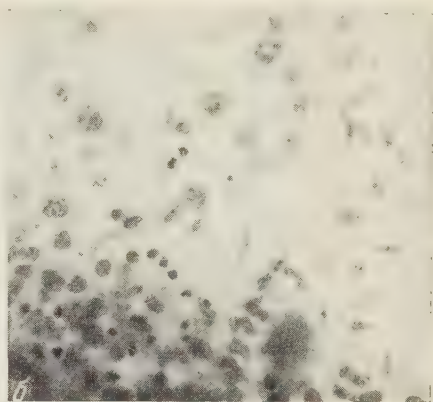
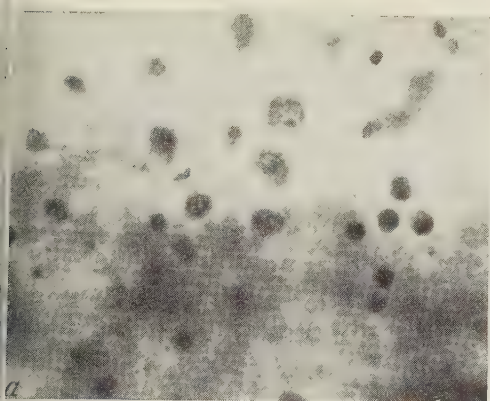


Рис. 1. Культура селезенки на среде, облученной 100 000 г. а — через 1,5 часа после облучения среды видны поврежденные клетки кровяного ряда; ок. 10, об. 90×. б — через сутки после облучения среды; видна большая зона выросших клеток; ок. 10, об. 40×. в — через сутки после облучения среды; видны незрелые клетки миелоидного ряда; ок. 10, об. 90×

ными. У них наблюдалось укорочение и уменьшение ветвления цитоплазматических отростков, перераспределение в ядрах хроматина с тенденцией его расположения по периферии. Размножения клеток не происходило ни в ближайших, ни в более отдаленные сроки жизни культур.

Таким образом, среда, облученная в дозе 100 000 г при использовании ее в ближайшие часы после облучения оказывала на культуры угнетающее влияние, в результате которого жизнь клеток, вышедших из эксплантатов, укорачивалась. Наиболее сильно и быстро повреждались кровяные элементы, особенно лимфоциты, ядра которых оказывались угловатыми, сморщенными, пикнотизированными, вакуолизированными.

Соединительнотканые клетки, относящиеся к наиболее стойким, тоже испытывали изменения. По-видимому, в среде во время ее облучения совершались изменения, заключающиеся в образовании каких-то веществ, токсически действующих на клетки эксплантатов и на клетки, выходящие из эксплантатов в среду, которые в силу этого подвергались патологическим изменениям и дегенерировали.

Используя облученную среду не только в день ее облучения, но и позднее, а именно через сутки и двое после облучения, мы обнаружили, что культуры, поставленные через сутки, а тем более через двое суток начинали напоминать контрольные и притом тем сильнее, чем в более отдаленные сроки использовалась облученная среда. Через сутки, на-

пример, во всех опытных культурах, т. е. в культурах на облученной среде вокруг эксплантатов образовывались большие зоны, состоящие из клеток крови и ретикулярных (рис. 16). В клетках соединительной ткани были видны митозы. Большинство митозов оказывались нормальными, хотя среди них встречались единичные многополюсные, а также амитозы. Среди кровяных элементов были видны расположенные очагами незрелые формы, принадлежащие в опыте исключительно клеткам миелоидного ряда (рис. 16). Среди этих клеток также имелись митотирующие. Незрелые клетки находились на разных стадиях созревания. Клетки лимфоидного ряда в этих культурах были очень немногочисленными, и они были повреждены, что выражалось в пикнозе и даже распаде. На самих ку- сочках они образовывали детрит.

В культурах селезенки необлученной мыши на облученной среде, использованной через двое суток после ее облучения, нормализация выражалась еще отчетливее. Здесь не только ретикулярные и незрелые миелоидные клетки выглядели нормальными и оказывались способными к делению, но и лимфоидные клетки вели себя как в контрольных культурах. Они были активно подвижными. Среди них имелись делящиеся клетки. Большими скоплениями располагались незрелые лимфоидные клетки.

Таким образом, среда, облученная 100 000 г при использовании ее в ближайшие 1,5—2 часа после облучения оказывает неблагоприятное и даже повреждающее действие на свободноподвижные клетки крови, в результате чего продолжительность их жизни сокращается. Если в контрольных культурах свободные клетки на 4—5 сутки остаются вполне жизнеспособными, то в культурах на облученной среде уже через сутки развиваются процессы дегенерации.

Чтобы показать, что явления, происходящие в культурах на облученной среде, вызываются образованием в ней веществ, токсически действующих на растущие клетки, а не изменением агрегатного состояния облученной среды (разжижением), был предпринят следующий опыт. Плазма и экстракт, находящиеся в парафинированных пробирках во льду, подвергались облучению γ -лучами Co^{60} в дозе 5000 г при мощности дозы 600 г/мин. Облучение плазмы 5000 г не вызывало ее разжижения, и свертывание сгустка при добавлении к ней экстракта из селезенки мыши происходило, как и в контроле, совершенно нормально. Через полчаса—час после облучения среды в нее высаживались кусочки нормальной селезенки необлученной мыши. В этих культурах обнаружилась интересная особенность, заключающаяся в усиленной миграции свободноподвижных клеток, по преимуществу гранулярных. Миграция начиналась немедленно после изготовления культур и через сутки приводила к образованию зон, превышающих таковые в контрольных культурах, т. е. в культурах на необлученной среде. Справедливость сказанного подтверждают индексы миграции, которые в опытных культурах достигают 5,4, а в контрольных 1,5. Однако на вторые сутки с культурами на облученной среде происходили резкие изменения. Клетки, вышедшие из эксплантатов (лимфоциты и гранулоциты), обнаруживали признаки дегенерации. Они оказывались поврежденными и дегенерировали. Наряду с этим начинался рост соединительной ткани, в которой чаще, чем в норме, можно было встретить двух- и многоядерные формы.

К этому времени в контрольных культурах развивались прогрессивные явления, выразившиеся в появлении больших скоплений незрелых клеток лимфоидного и миелоидного типов с митозами в них.

Еще через сутки в опытных культурах от кровяных элементов оставались остатки разрушенных клеток. Соединительная ткань продолжала расти. Среди ее клеток были видны митотирующие.

Таким образом, среда, облученная 5000 г, оказывает влияние на рост и поведение культур необлученной селезенки мыши. Облучение, как сказано, не вызывает разжижения плазмы, но все же вызывает неблагоприят-

тное действие, главным образом на подвижные клетки крови. Первая реакция гранулярных форм — это интенсивная миграция их из эксплантатов и образование зон, больших по сравнению с контролем. Это стимулирующее действие облученной среды оказывается быстро проходящим и сменяется угнетающим и даже поражающим действием на вышедшие из эксплантата лимфоидные и гранулоцитарные клетки. Поэтому стимуляцию, вернее активизацию миграционных процессов гранулоцитарных форм клеток, правильнее рассматривать как реакцию на раздражение, быстро сменяющуюся распадом этих клеток и образованием детрита.

Подытоживая изложенное необходимо отметить следующее. Облучение среды (экстракта и плазмы) в дозе 100 000 г вызывает в ней изменения, заключающиеся в том, что в ней образуются какие-то вещества, токсически действующие на клетки растущих культур, вызывая серьезные изменения в клетках кровяного ряда, особенно в лимфоцитах. Клетки соединительной ткани в этих культурах также подвергаются изменениям.

При облучении среды 5000 г свободные клетки крови повреждаются и погибают на вторые сутки после облучения, тогда как ретикулярные элементы сохраняют свои морфологические и функциональные свойства, а те изменения, которые в них наблюдаются, не отражаются на общих свойствах жизнедеятельности всей ткани в целом — активной подвижности, фагоцитозе и др.

Из трех основных групп клеток селезенки лимфоидных, миелоидных (гранулярных) и соединительнотканых (ретикулярных) первые под воздействием облученной среды повреждаются наиболее быстро и глубоко, и репарируются в числе последних.

Это дает право относить их к наиболее чувствительным на действие данного агента. Причина их наибольшей чувствительности пока не выяснена и может быть обусловлена наиболее малым ядерно-плазменным отношением⁽¹⁴⁾.

Представленный материал позволяет высказать мысль о том, что тканевая культура, которую можно рассматривать как упрощенную биологическую модель растущей ткани, в которой эксплантат и среда представляют единую систему и находятся в тесном взаимодействии, может быть использована для анализа некоторых реакций, развивающихся в облученном организме.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
28 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. P. H. De Bruyn, Anat. Rec., **101**, № 3, 373 (1948). ² J. Barrow, J. L. Tulis, Arch. Pathol., **3**, № 5, 391 (1952). ³ E. P. Cronkite, Ann. N. Y. Acad. Sci., **59**, Art. 5 (1955). ⁴ J. Martin, K. Pape, A. Piringer-Kuchinka, Strahlentherapie, **96**, H. 4, 569 (1955). ⁵ O. A. Trowell, Ann. N. Y. Acad. Sci., **59**, Art. (1955). ⁶ А. Ф. Иваницкая, Арх. анат., гистол. и эмбриол., **33**, № 3 (1956). ⁷ А. Д. Тимофеевский, А. А. Городецкий, Уч. зап. Киевск. рентгено-радиол. и онкол. инст., **1**, 165 (1949). ⁸ F. Bernheim, A. Ottolenghi, K. M. Wilbur, Rad. Res., **4**, № 2, 132 (1956). ⁹ H. Langendorff, Fortsch. Geb. Roentgenstrahl., **80**, № 5, 581 (1954). ¹⁰ J. Swyngedann, Cancerologia, **2**, № 1, 73 (1954). ¹¹ K. Peters, Zs. f. Zellforsch., **40**, 510 (1954). ¹² S. S. Culter, J. Burbank, E. K. Marzullo, J. Am. Med. Ass., **148**, № 10, 863 (1952). ¹³ C. H. Jaeger, Zs. Zellforsch. u. mikr. Anat., **12** (1931). ¹⁴ А. Ф. Иваницкая, ДАН, **24**, № 1 (1959).

И. Б. ЛИТВИНОВА

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ НА ЛУЧЕВУЮ РЕАКЦИЮ У ПАРАМЕЦИЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 11 IX 1958)

Реакция клетки на лучевое воздействие складывается из двух одновременно протекающих процессов. Один из них, процесс повреждения, обнаруживает прямую зависимость от дозы радиации, второй, — процесс репарации, связан со степенью исходного поражения и способностью клетки восстанавливать или замещать поврежденные системы. Так как механизмы деструкции и репарации различны, указанные процессы могут претерпевать неодинаковые изменения под влиянием одних и тех же внешних агентов.

Среди разнообразных факторов внешней среды изменения температуры в период облучения или после него существенно отражаются на течении лучевой реакции. Относящаяся сюда литература крайне противоречива. По данным ряда авторов понижение температуры после воздействия радиации влияет лишь на скорость лучевой реакции, не определяя ее исхода^(1,2). Вместе с тем имеются данные, свидетельствующие о том, что изменения

Таблица 1

Темп деления и выживаемость необлученных инфузорий, помещенных в разные температурные условия

	Температура					
	12°	21°	24°	28°	30°	34°

Через 1 сутки после перемещения из темп. 21°

Темп деления	$0,10 \pm 0,005$	$1,15 \pm 0,04$	$1,51 \pm 0,09$	$2,55 \pm 0,08$	$2,16 \pm 0,09$	$1,28 \pm 0,05$
Выживаемость, %	100,0	$99,6 \pm 0,11$	100,0	$97,8 \pm 1,4$	$97,3 \pm 2,6$	100,0

Через 2—5 суток после перемещения из темп. 21°

Темп деления	$0,32 \pm 0,03$	$1,17 \pm 0,05$	$1,41 \pm 0,09$	$2,36 \pm 0,09$	$1,69 \pm 0,13$	$1,72 \pm 0,05$
Выживаемость, %	$97,1 \pm 2,1$	$97,3 \pm 2,1$	$97,5 \pm 4,8$	$95,1 \pm 2,3$	$92,1 \pm 4,3$	$84,0 \pm 5,5$

температуры либо усиливают радиационный эффект⁽³⁻⁵⁾, либо ослабляют его⁽⁶⁻¹⁰⁾.

Настоящее исследование представляет собой попытку провести анализ процессов повреждения и восстановления, протекающих в пораженных

адияцией клетках, с помощью разных температурных режимов после облучения.

Опыты проводились на *Paramecium caudatum*, содержащихся в среде Лозина-Лозинского (11) при температуре 21° в темноте. Рентгеновское облучение парameций в дозе 100 кг производилось в культуральной среде без ептона (по 100 особей в 0,1 мл) при следующих условиях: 190 кв, 15 ма, без фильтра, мощность дозы 2680—5880 г/мин. Температура во время облучения была 3—4°.

Исследовались выживаемость и темп деления одично культивируемых парameций (12), содержащих-ся после облучения при температурах 12, 21, 24, 3, 30, 34°; контролем служили нормальные парameции, культивируемые при тех же температурах. Темп деления (число делений за сутки в среднем на одну особь) и выживаемость облученных инфузорий выра-ались в процентах от контроля.

Как видно из табл. 1, при снижении температуры темп деления необлученных парameций, содержащих-ся ранее при 21°, отчетливо замедлялся, а при по-вышении — скорость размножения заметно возрастала. Особенно сильное влияние температуры проявлялось в первые сутки инкубации, что связано, по-видимо-му, с развитием адаптационных процессов в клетке. В интервале 12—28° гибель инфузорий в течение 5 су-ток после помещения в данную температуру не пре-вышала 5%. Повышение температуры до 30—34° сни-ало выживаемость организмов до 92—84%. При 37° же в первые сутки отмечалась полная гибель клеток.

В течение первых суток после воздействия 100 кг темп деления парameций оказался существенно сниженным. При этом степень его угнетения

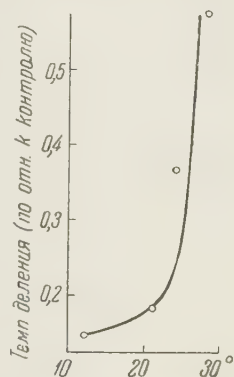


Рис. 1. Зависимость темпа деления парameций (в первые сутки после облучения) от температуры их культивирования

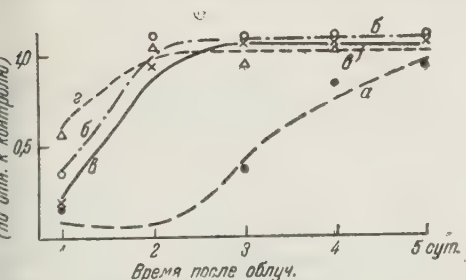


Рис. 2. Зависимость темпа деления парameций в разные сроки после облучения от температуры культивирования а — 12°, б — 24°, в — 21°, г — 28°

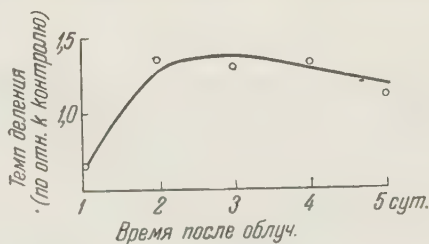


Рис. 3. Изменение скорости деления облученных парameций при изменении температуры на 1°

наружила обратную зависимость от температуры культивирования (рис. 1). В последующие дни влияние температуры на темп деления ока-зось выраженным сильнее (рис. 2). Так, при 12° восстановление скорости размножения парameций начиналось только на третьи сутки и достигало нормального уровня на пятые сутки после облучения. При 21—28° восстановление темпа деления могло быть отмечено уже на вторые сутки. Аналогично в зависимости от температуры применялась и продолжи-тельность времени от момента облучения до наступления первого деления. По отношению времени от начала инкубации до наступления первого деления облученных парameций (а) к той же величине для необлученных (б) при-нялось в зависимости от температуры культивирования следующим образом: при температуре 12° $a/b = 2,5$ при 21° = 1,8, при 28° — 1,4.

Как видно из этих данных, с повышением температуры время наступления первого деления у облученных парameций резко сокращалось и приближалось к таковому у необлученных.

Изучение изменений температурного коэффициента скорости деления инфузорий в опыте по сравнению с контролем, вычислявшегося по ускорению темпа деления при повышении температуры на 1° (рис 3), показало, что в течение первых суток, когда преобладают процессы повреждения, температурная зависимость была наименее выраженной. В течение вторых и третьих суток, характеризующихся преимущественным развитием во-

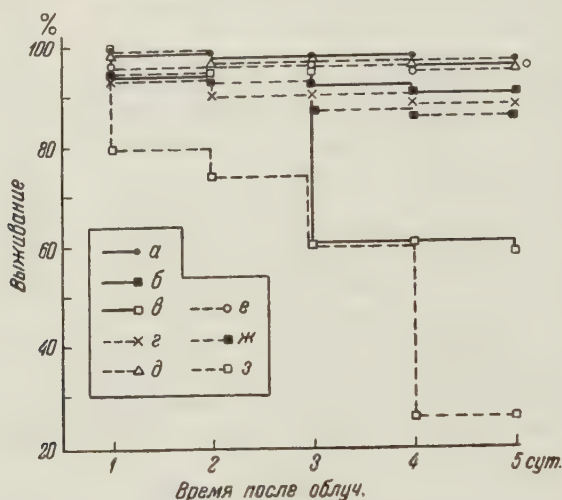


Рис. 4. Выживаемость парameций в разные сроки после облучения. Контроль: а — $12-28^\circ$, б — 30° , в — 34° . Опыт: г — 12° , д — 21° , е — 28° , ж — 30° , з — 34° .

становительных процессов, эта зависимость была больше. В последующие сроки, когда, как можно предполагать, имела место нормализация процессов, ответственных за деление клетки, их зависимость от температуры почти не отличалась от контроля.

Выживаемость парameций, облученных 100 кг при содержании при $12-28^\circ$ заметно не отличалась от выживаемости в контроле (рис. 4). Гибель, если она имела место, не превышала 5—7% и происходила в первые сутки после воздействия. При 24° выживаемость облученных парameций снизилась до 26% на 5 сутки. Сравнивая выживаемость в опыте и контроле при 21 и 34° , можно отметить, что повышение температуры резко увеличивало гибель облученных особей. Отсюда следует, что повышение температуры усиливает летальный эффект радиации.

Однако остается неясным, связано ли отмеченное явление с усилением повреждения или ослаблением репарации.

Представленные материалы показывают, что угнетение темпа деления облученных в дозе 100 кг инфузорий и последующее его восстановление обнаруживает в значительной мере прямую зависимость от температуры, при которой ведется культивирование парameций после воздействия. Обстоятельство, что изменение температуры наиболее сильно сказывается на темпе деления облученных парameций в отдаленные сроки после облучения (т. е. в период преобладания репарационных процессов) и наименее выражено в ближайшие сроки (характеризующиеся превалированием процессов повреждения), позволяет предположить, что восстановление в значительно большей степени зависит от температуры, чем повреждение. Вместе с тем наши эксперименты показали, что радиационное угнетение

восстановление клеточного деления зависят от температуры в меньшей степени, чем нормальный процесс размножения инфузорий.

Институт морфологии животных
Академии наук СССР

Поступило
10 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ T. N. Tahmisian, D. N. Adamson, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., 8, 2, 597 (1951). ² H. M. Patt, M. N. Swift, Am. J. Physiol., 155, 388 (1948). ³ S. Heushaw, Am. J. Roentgenol., Rad. Therap., 43, 921 (1940). ⁴ G. E. Stapleton, J. Bilien, A. Hollaender, J. Cell. Comp. Physiol., 41, № 2, 345 (1953). ⁵ W. F. Baldwin, C. A. Narraway, Nature, 179, № 4567, 971 (1957). ⁶ T. S. P. Straneways, H. B. Fell, Proc. Roy. Soc., B, 102, 9 (1927). ⁷ E. V. Cook, Radiology, 3, 289 (1939). ⁸ N. W. Pratt, W. S. Moos, M. Eden, J. Nat. Cancer Inst., 5 (4), 1039 (1955). ⁹ E. L. Powers, Ann. N. Y. Acad. Sci., 59, 619 (1955). ¹⁰ W. Stein, J. Meutznier, Naturwiss., 37, 167 (1950). ¹¹ Л. К. Лозина-Лозинский, Изв. Научн. инст. им. П. Ф. Лесгафта, 15, 91 (1929). ¹² В. Я. Александров, Тр. Инст. цитол., гистол. и эмбриол., 3, в. 1 (1948).

Б. А. КУДРЯШОВ, Г. В. АНДРЕЕНКО и Г. В. КУКУШКИНА

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ БЕЛКОВЫХ КОМПОНЕНТОВ СВЕРТЫВАНИЯ КРОВИ

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 26 VIII 1958)

Интенсивное изучение процесса свертывания крови в последние 20 лет привело к открытию большого числа различных компонентов, принимающих участие в этом процессе. Сравнительное изучение свойств и роли некоторых факторов в осуществлении процесса свертывания крови показало, что одно и то же вещество фигурирует в различных работах под разными названиями. Так, например, лабильный фактор, описанный Квиком (1), Ас-глобулин Вера (2) и фактор V Оврена (3) оказались одним и тем же веществом. Так же фактор VII Коллера (4) оказался аналогичным фактором превращения протромбина (Spс A) Александра (5), тромбобластину Ман (6) и конвертину Оврена (7).

Не исключено, что при более детальном изучении известных в настоящее время факторов свертывания окажется, что число их не так уж и велико; вполне возможно, что одно и то же вещество в разных условиях проявляет различные свойства.

В связи с этим большое значение имеет тщательное сравнительное изучение свойств белковых компонентов крови, принимающих участие в образовании тромбокиназы крови. С этой целью мы подвергли электрофоретическому изучению факторы X и VII, тромботропин и тромбокиназу.

Как известно, фактор X и тромботропин принимают участие в образовании тромбокиназы крови (8,9). Выделив фактор X методом, описанным его авторами (10), мы испытали его физиологические свойства и пришли к выводу, что фактор X играет в свертывании крови такую же роль, как тромботропин, т. е. оба эти вещества активируют неактивную протромбокиназу крови и тканей. Ранее было показано, что при электрофорезе на бумаге тромботропин дает полосу, соответствующую α -глобулинам сыворотки крови (11). Изучение электрофоретической подвижности фактора представляет интерес. В случае получения результатов, одинаковых тромботропином, можно будет говорить об идентичности тромботропина и фактора X. Много сходства имеется между факторами X и VII. Оба вещества из сыворотки крови адсорбируются на $BaSO_4$ и элюируются путем последующей обработки раствором цитрата натрия. Фактор X обладает большим сродством к адсорбенту, чем VII фактор. Оба фактора связаны с процессом образования тромбокиназы. Препараты фактора VI, выделенные нами из крови животных по методу Дейч и Дюкерт (12,13), обладали значительной тромбокиназной активностью. Возникает предположение, что фактор VII может представлять собой продукт взаимодействия тромботропина и протромбокиназы, т. е. активную тромбокиназу крови. Это предположение мы также подвергли проверке с помощью электрофоретического метода.

Материал и метод. Препараты факторов VII и X выделяли из сыворотки лошадиной и крысиной крови по методу Дейч и Дюкерт (12,13). Тканевая тромбокиназа готовилась в виде суспензии очищенных от оболочек и кровеносных сосудов головного мозга белых крыс (14). Тром-

группин выделялся методом электрофоретического разделения плазмы крови на крахмале с последующей элюцией активной фракции физиологическим раствором (¹¹).

Электрофоретическое разделение белков проводилось в камере, описанной Дуррум (¹⁵), в модификации Гурвича (¹⁶). Применялся вероналовый фер с рН 8,6, ионной силой 0,1. Фильтровальная бумага — марки «Медная ленинградская». Электрофорез проводился в течение 18 час. при токе 2,6—3 ма, напряжении 100—130 в. Окрашивание электрофорсе-

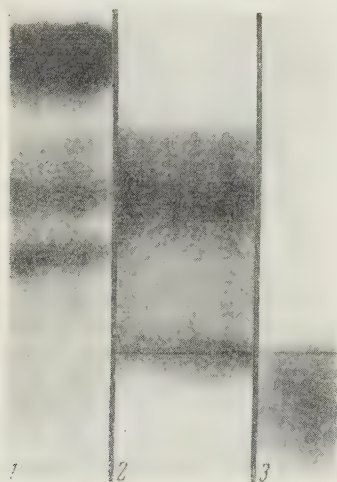


Рис. 1. Электрофореграммы сыворотки крови крысы (1), фактора VII (2) и фактора X (3)

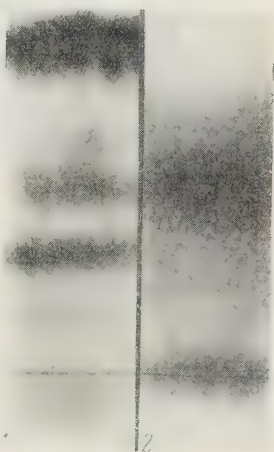


Рис. 2. Электрофореграммы сыворотки крови (1) и фактора VII (2)

ам проводилось красителем амидошварц-10. Для электрофоретического разделения применяли 4% раствор VII фактора и 40% раствор фактора X. (Различие концентрации объясняется наличием цитрата натрия в препарате фактора X.)

Результаты. Результаты электрофоретического разделения факторов X и VII, представленные на рис. 1 и 2, показывают, что фактор X электрофоретически однороден и дает на бумаге полосу, соответствующую глобулинам плазмы крови.

Фактор VII неоднороден и образует две полосы, соответствующие α_2 - и γ -глобулинам сыворотки. Те же результаты отчетливо выражены в кривой количественного содержания белков в различных участках электрофореграммы, полученной путем элюции краски и колорирования полученных расщеплений на фотоэлектроколориметре. Для еще большего уточнения полученных данных был произведен расчет соотноше-

ния между всеми фракциями факторов VII и X, представленный в табл. 1. Сравнивая количества α_2 - и γ -глобулинов в сыворотке и препаратах факторов VII и X можно видеть, что в сыворотке содержание γ -глобулинов больше, чем α_2 -глобулинов, в препарате фактора VII большая часть белка

Таблица 1

Состав белковых фракций (в процентах) сыворотки крови и факторов VII и X (среднее из 8 опытов)

	Альбумины	Глобулины			
		α_1	α_2	β	γ
Сыворотка	33,1	5,39	18,0	16,28	24,77
Фактор VII	4,25	5,8	45,9	11,2	40,65
Фактор X	—	—	—	2,05	97,95

приходится на α_2 -глобулиновую фракцию. Препарат фактора X фактически полностью состоит из γ -глобулинов.

Расчет количества белка, сосредоточенного в пиках электрофореграмм при разгоне изучаемых веществ, представленный в табл. 2, показыва

Таблица 2

Количество белка (в процентах), приходящегося на α_2 - и γ -глобулиновые фракции факторов VII и X (среднее из 8 опытов)

	α_2 -глобулины	γ -глобулины	Сумма α_2 - и γ -глобулинов альбум. + сумма α_1 , α_2 , β - и γ -глобулинов	γ -глобулины альбум. + сумма α_1 , α_2 , β - и γ -глобулинов
Фактор VII	18,57	13,67	81	—
Фактор X	—	29,52	—	98,5

что практически весь белок фактора X и около 81% белка фактора VII сосредоточены в пиках, т. е. концентрируются в строго определенных зонах электрофореграмм. Следы белка, обнаруживаемые в других фракциях

электрофореграмме фактора VII, могут быть объяснены перемещением белка за счет сил электроосмоса, а также грубностью методов выделения данных факторов. Для проверки предположения об идентичности фактора VII с тромботромбокиназой мы подвергли электрофоретическому разделению на бумаге экстракта из тромбоцитов крови, являющийся кривой протромбокиназой, или 3-м фактором пластинок, и продукта взаимодействия его с тромботропином, являющийся тромбокиназой. Как видно из рис. 14, протромбокиназа пластинок дает никакой полосы при электрофорезе, по-видимому, вследствие крайне низкого содержания белка. Продукт взаимодействия образует две полосы: одну в области α -глобулинов, соответствующую полосу к бытку тромботропина, и вторую — подвижную, остающуюся на месте нанесения раствора.

Электрофоретическое разделение тромботромбокиназы дало сходную картину — активное вещество осталось на месте нанесения. При сопоставлении электрофореграмм фактора VII и продукта взаимодействия 3-го фактора пластинок, прореагировавшего с тромботропином, мы находим между ними значительное сходство. В обоих случаях имеется неподвижная или малоподвижная γ -глобулиновая фракция и подвижная фракция γ -глобулинов. Можно предположить, что неоднородность фактора VII объясняется тем, что, представляя собой тромбокиназу, он образуется в результате взаимодействия тромботропина и 3-го фактора пластинок.

Выводы. 1. Три белковых компонента, принимающих участие в фазе свертывания крови — факторы VII, X и тромботропин — обладают различной электрофоретической подвижностью и, следовательно, относятся к различным группам белковых веществ.

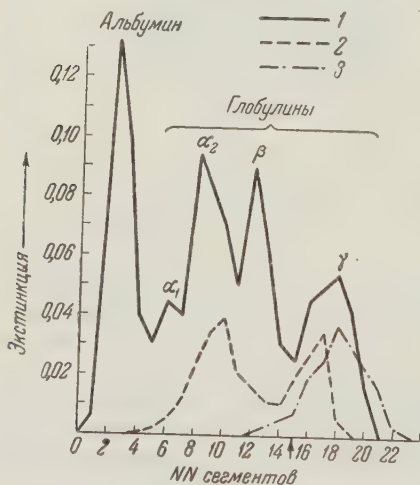


Рис. 3. Количественное содержание белковых фракций в сыворотке крови (1), препаратах фактора VII (2) и фактора X (3). Стрелкой показан место нанесения

2. Фактор VII неоднороден и на электрофореграмме образует две ясно выраженные полосы, соответствующие α_2 - и γ -глобулинам сыворотки крови.
3. Фактор X электрофоретически однороден и является α -глобулином.
4. Тромботропин электрофоретически однороден и является α -глобулином.

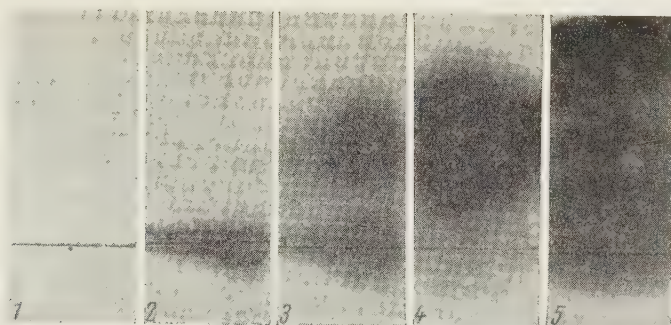


Рис. 4. Электрофореграммы препаратов 3-го фактора пластинок (1), тканевой тромбокиназы (2), 3-го фактора пластинок + тромботропин (3), тромботропина (4) и плазмы крови (5)

5. Так как имеется большое сходство в электрофореграмме продукта взаимодействия 3-го фактора пластинок с тромботропином, являющегося тромбокиназой крови и фактором VII, можно предположить, что фактор II состоит из тромбокиназы крови (неподвижная фракция) и тромботропина (подвижная фракция).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
24 VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. J. Quick, Am. J. Physiol., **151**, 63 (1947). ² A. E. Ware, J. Fahey, V. H. Seegers, Am. J. Physiol., **154**, 140 (1948). ³ P. A. Owren, Biochem. J., **3**, 1, 136 (1948). ⁴ F. Koller, A. Loeliger, F. Duckert, Acta Haematol., **6**, 1 (1950). ⁵ B. Alexander, A. de Vries, R. Goldstein, G. Landwehr, Science, **109**, 545 (1949). ⁶ F. D. Mann, M. M. Hurn, Am. J. Physiol., **165**, 95 (1951). ⁷ P. A. Owren, Am. J. Physiol., **166**, 1 (1951). ⁸ Б. А. Кудряшов, ДАН, **60**, 69 (1948). ⁹ F. Duckert, P. Flückiger, F. Köller, Rev. Hematol., **9**, 39 (1954). ¹⁰ F. Duckert, P. Flückiger, M. Matter, F. Köller, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **90**, 17 (1955). ¹¹ Г. В. Андреев, ДАН, **112**, 473 (1957). ¹² E. Deutsch, W. Schaden, Biochem. Zs., **324**, 266 (1953). ¹³ F. Duckert, F. Köller, M. Matter, Proc. Soc. Exp. Biol. and Med., **82**, 259 (1953). ¹⁴ Б. А. Кудряшов, П. Д. Улитина, А. А. Пугачева, Бюлл. эксп. биол. и мед., **99** (1941). ¹⁵ W. P. Jencks, M. R. Jetton, E. Z. Duggin, Biochem. J., **60**, 205 (1955). ¹⁶ А. Е. Гурвич, Лаб. дело, **3**, 3 (1955).

Действительный член АМН СССР С. Р. МАРДАШЕВ и Л. А. СЕМИНА

ВЛИЯНИЕ ПЕНИЦИЛЛАМИНА НА ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ МИКРОБНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ

Добавка L-пенициллина к аминоферазной системе печени *in vitro* вызывает угнетение энзиматической активности. Дю Виньо с сотр. (1) обнаружившие этот факт, считают, что пенициллин, соединяясь с фосфо-пиридоксалем, дает тиазолидиновое производное.

На основании этих данных можно было предполагать, что пенициллин будет тормозить реакции, протекающие при участии фосфопиридоксальных энзимов. Действительно, оказалось также, что *D*-сериндегидразы *N. crassa* и *E. coli* заметно угнетаются *DL*-пенициллином (2).

В связи с этим представляло несомненный интерес выяснить влияние пенициллина на энзиматическое декарбоксилирование аминокислот микробными препаратами, поскольку данная реакция катализируется фосфопиридоксальпротеидами. Это и составило предмет настоящего сообщения.

Мы изучали влияние пенициллина на аминокислотные декарбоксилазы *E. coli* (аргининдекарбоксилаза), *B. cadaveris* (лизиндекарбоксилаза), *Micrococcus sp. n.* (гистидиндекарбоксилаза), *Cl. Welchii* SR 12 (глутаминдекарбоксилаза), *S. faecalis* (тирозиндекарбоксилаза) и *Pseudomonas bacterium sp. n.* (аспартикодекарбоксилаза) (3). Активные препараты микробных декарбоксилаз получались обычным методом, принятым в нашей лаборатории (3).

DL-Пенициллин прибавлялся в различной концентрации (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} М). К энзиматическому препарату в буфере добавлялся затем раствор аминокислоты (М/60) и производилось определение скорости декарбоксилирования в аппарате Варбурга. Объем пробы 3 мл, температура опыта 30°. Некоторые дополнительные детали и варианты в постановке опытов приводятся в пояснениях к соответствующим таблицам.

В табл. 1 приводятся данные о влиянии пенициллина на декарбоксилирование лизина *B. cadaveris*. Как следует из приводимых в этой таблице

Таблица 1

Влияние пенициллина на декарбоксилирование лизина *B. cadaveris*

Время реакции в мин.	А; фталатный буфер; рН 5,50				Б; фосфатный буфер; рН 6,0			
	концентрация раствора пенициллина в пробе в М							
	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	0 (контроль)	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	0 (контроль)
	количество СО ₂ в мл							
10	81	67	37	85	80	68	34	73
20	140	127	81	150	124	110	63	120
30	157	150	104	170	138	128	80	136
40	158	156	119	173	143	136	100	142
50	160	159	127	175	143	136	100	142
60	160	159	130	175	143	136	101	142

нных, пеницилламин в концентрации 10^{-2} М заметно тормозит декарбоксилирование лизина, а при концентрации 10^{-4} М эффект торможения выражен слабо. Это особенно ясно видно из сопоставления данных, полученных с сухими ацетоновыми препаратами микроба (А), с данными, полученными с водными экстрактами из живой культуры (Б), где неоднородность материала и различие в проницаемости максимально уменьшены.

Таблица 2

Влияние пеницилламина на декарбоксилирование аргинина *E. coli*

Время реакции в мин.	А; цитратнофосфатный буфер; pH 5,2				Б; ацетатный буфер; pH 5,6			
	концентрация пеницилламина в пробе в М							
	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	0 (контроль)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	0 (контроль)
	количество, CO ₂ в мл							
10	38	25	0	45	77	70	35	84
20	74	52	4	85	133	119	64	136
30	108	75	6	120	154	147	87	160
40	130	90	8	141	162	160	104	167
50	151	105	8	155	164	164	112	168
60	160	113	8	161	164	164	117	168

В табл. 2 приводятся данные о декарбоксилазе аргинина (*E. coli*). Угнетающий эффект пеницилламина в этих опытах выражен вполне отчетливо. Так как энзиматическое декарбоксилирование аргинина в обоих случаях (А и Б) проводилось с сухими ацетоновыми препаратами микробов (о 15 мг в пробе), то разница в скоростях декарбоксилирования в опытных пробах (А и Б), по-видимому, обусловлена специфическим влияниемufferных компонентов. Совершенно отчетливо отмечается также, что при более медленно протекающей реакции в контрольном опыте, ингибирующий эффект пеницилламина проявляется сильнее.

Проверка действия пеницилламина на другие испытанные нами аминокислотные декарбоксилазы микробов (сухие ацетоновые препараты, препараты очищенных декарбоксилаз, экстракты) в различных условиях (при различных pH и в различных буферах) не дали достаточно определенных результатов. Предварительные данные показывают, что в этих случаях только при высоких концентрациях (10^{-2} М) наблюдается заметное торможение, хотя в меньшей степени и не постоянно. Окончательное решение может быть получено только с препаратами высокой степени очистки.

Снелл и сотр. (^{2,4}) на основании ряда опытов предполагают, что ряд фосфопиридоксальных ферментов нуждаются для полного активирования в ионах металлов. В частности, гистидиндекарбоксилаза *Lactobacillus* 30a активируется ионами Fe^{3+} и Al^{3+} . Имеются также данные о том, что бесклеточные экстракты *E. coli*, содержащие декарбоксилазу пара-аминобензойной кислоты, почти полностью восстанавливают утраченную в результате анализа активность, если добавляется не только фосфопиридоксаль, но Fe^{3+} (⁵). Снелл считает, что поскольку пеницилламин активно образует невидимые комплексы с ионами некоторых металлов, его ингибиторный эффект может быть объяснен также и тем, что этим путем связываются ионы металлов, необходимые для некоторых фосфопиридоксальных энзимов. В частности, было показано, что угнетение *D*-сериндегидразы *N. crassa*, вызываемое пеницилламином, может быть в значительной степени устранено добавкой Zn^{2+} и в меньшей степени добавкой Cu^{2+} (²).

В связи с ясно выраженным торможением пеницилламином аргининдекарбоксилазы *E. coli* было испытано действие Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} на этот процесс. Полученные результаты суммированы в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Влияние *DL*-пенициллина (Па), Cu^{2+} и Al^{3+} на аргининдекарбоксилазную активность *E. coli*

Время декарбокси-рования в мин.	Добавка								
	Па (15)	Па (25)	Сu (15)	Па (15) + + Сu (15)	Па (25) + + Сu (15)	Al (15)	Па (15) + + Al (15)	Па (25) + + Al (15)	0 (контроль)
	количество CO_2 в $\mu\text{л}$								
10	17	15	40	12	0	61	13	14	52
20	23	21	60	17	1,6	98	23	22	90
30	32	31	78	26	1,6	133	33	32	122
40	38	38	99	31	1,6	159	40	40	151
50	43	43	110	34	1,6	170	48	43	165
60	47	46	118	34	1,6	177	48	43	172

Примечания: 1. В пробе содержалось в основном пространстве сосудинок 15 $\mu\text{г}$ ацетонового препарата *E. coli*; 0,5 $\mu\text{г}$ ат. Cu^{2+} или Al^{3+} ; ацетатный буфер pH 5,6; *DL*-пенициллин в концентрации 10^{-2} M; в боковом отростке 0,5 мл M/60 *L*-аргинина. В контроле: в основном пространстве сосудика содержалось 15 мг ацетонового препарата *E. coli*; в ацетатном буфере pH 5,6; в боковом отростке 0,5 мл M/60 *L*-аргинина.

2. Цифры в скобках показывают длительность предварительной инкубации этих веществ (в минутах) с ферментом до момента смешивания с раствором аминокислот. температура 30°.

Таблица 4

Влияние пенициллина, Fe^{3+} и Zn^{2+} на аргининдекарбоксилазную активность *E. coli*

Время декарбокси-рования в мин.	Добавка								
	Па (15)	Zn (15)	Па (15) + + Zn (15)	Па (25) + + Zn (15)	Па (25)	Fe (15)	Па (15) + + Fe (15)	Па (25) + + Fe (15)	0 (контроль)
	количество CO_2 в $\mu\text{л}$								
10	34	60	30	24	25	51	25	29	58
20	57	107	50	40	43	90	41	49	98
30	67	130	61	52	52	116	53	59	134
40	82	153	70	63	61	143	61	70	161
50	93	174	78	73	71	164	63	76	177
60	97	186	86	78	75	177	68	81	187

Примечания: 1. Обозначения те же, что в табл. 3.

2. Zn или Fe 0,5 $\mu\text{г}$ ат.

Полученные нами данные показывают, что добавка ионов Al, Fe, Zn ни в какой степени не устраняет угнетения декарбоксилазной реакции, вызванного пенициллином.

Первый Московский медицинский институт
им. И. М. Сеченова

Поступило
27 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ V. Du Vigneaud, E. J. Kuchinskas, A. Harvath, Arch. Biochem. and Biophys., 69, 130 (1937). ² D. S. Hoare, E. E. Snell, Internat. Symposium Enzyme Chemistry, Tokyo—Kyoto, 1957, p. 110. ³ С. Р. Мардашев, Усп. совр. биол., 28, 365 (1949); Усп. биол. хим., 1, 281 (1950). ⁴ B. M. Guirard, E. M. Snell, J. Am. Chem. Soc., 76, 4745 (1954). ⁵ W. G. McGullough, J. F. Pilgria I. J. D a m e l, J. Am. Chem. Soc., 79, 629 (1957).

Академик АН УССР Е. А. ШИЛОВ и А. А. ЯСНИКОВ

ОБ УЧАСТИИ АЛАНИНА В БИОСИНТЕТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В РАСТЕНИЯХ

Аланин является одним из соединений, возникающих в начальных стадиях фотосинтеза в растениях ⁽¹⁾. О дальнейших превращениях аланина, в особенности об его участии в биосинтетических процессах в растениях, известно очень мало. Более или менее изучено последовательное превращение аланина в пировиноградную кислоту ^(2a). Заслуживает внимания, что аланин в печени и почках может служить лучшим донором ацетильных групп, чем уксусная, молочная и пировиноградная кислоты ^(3, 4).

В недавних работах по биосинтезу каучука и каротина в кок-сагызе ⁽⁵⁾ и жиров в семенах льна ⁽⁶⁾ было установлено, что аланин имеет очень большое значение как промежуточный продукт при образовании этих веществ в организме растения.

Опыт показал, что при введении в кок-сагыз через листья или через корни аланин-2- C^{14} и аланин-3- C^{14} придают образующемуся каучуку значительно большую радиоактивность, чем в одинаковых условиях радиоактивная уксусная кислота, сахара и многие другие соединения. То же справедливо и для каротина, однако весьма радиоактивный каротин получается также и при введении в кок-сагыз меченой уксусной кислоты-(1- C^{14} или 2- C^{14}).

Если, однако, в молекуле аланина пометен углерод карбоксильной группы, то при введении такого соединения в кок-сагыз, ни каучук, ни каротин не получают сколько-нибудь значительной радиоактивности.

В качестве примера мы приводим результаты одной серии опытов (см. рис. 1 и 2), которые показывают изменение удельной активности каучука и каротина, выделенных из кок-сагыз после введения меченых соединений через листовую аппарат растения. Для сравнения служат опыты, в которых кок-сагыз вводились радиоактивные углероды или уксусная кислота.

В разных других сериях опытов ⁽⁵⁾ аланин-2- C^{14} сообщал каучуку 3—4 раза большую активность, чем в параллельных сериях опытов меченые уксусная кислота, гликокол, ацетоуксусная кислота и некоторые эксозы.

l- и *d*-формы аланина участвуют в образовании радиоактивного каучука приблизительно одинаково и наравне с их рацемической смесью.

Скорость включения атомов С из аланина в каучук превышает скорость превращения в каучук меченой уксусной кислоты. Между тем, скорость

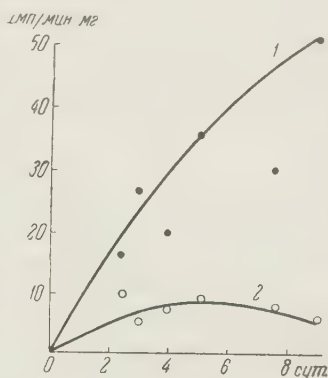


Рис. 1. Удельная радиоактивность каучука после введения в кок-сагыз меченых соединений. На одно растение введено 0,6 ммоль вещества с общей радиоактивностью $5 \cdot 10^5$ имп/мин. 1 — аланин-3- C^{14} ; 2 — уксусная кислота-1- C^{14}

образования каротина из уксусной кислоты в первые дни опыта больше, чем скорость образования его из аланина.

Целлюлоза кок-сагыза тоже приобретает довольно значительную радиоактивность при введении в кок-сагыз аланина-2- C^{14} и аланина-3- C^{14} . Этот

факт указывает, по-видимому, на участие продуктов метаболизма аланина в процессах фотосинтеза.

При биосинтезе жира в семенах льна наблюдается сравнительно быстрое включение атомов C^{14} из *l*-аланина-2- C^{14} в жирные кислоты, причем их радиоактивность значительно превышает ту, какую придает жирным кислотам уксусная кислота-1- C^{14} . В молекулы глицерина атомы C^{14} из меченого аланина в тех же опытах переходили мало (6).

Приведенные результаты показывают, что в различных биосинтетических процессах в растениях имеет значение двухуглеродный остаток, образующийся в результате декарбоксилирования аланина.

Как известно, эта реакция протекает или при участии оксидаз аминокислот (26), или с помощью пиридоксала через стадию образования основания Шиффа (7, 8). Это основание теряет углекислоту, переходя в имин ацетальдегида, соединенный с остатком пиридоксала (8), или превращаясь в пировиноградную (и да-

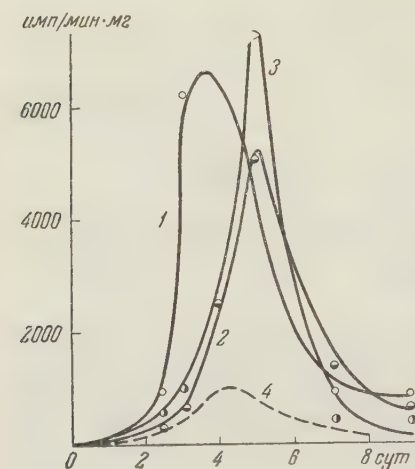


Рис. 2. Удельная радиоактивность каротина после введения в кок-сагыз меченых соединений. На одно растение введено 0,3 ммоль вещества с общей радиоактивностью $5 \cdot 10^5$ имп/мин. 1 — уксусная кислота-1- C^{14} ; 2 — *d*-аланин-2- C^{14} ; 3 — *d*-аланин-3- C^{14} ; 4 — сахароза- C^{14}

лее в уксусную) кислоту путем переаминирования (9). Уксусная кислота в виде ацетилкоэнзима А (10) участвует в различных биосинтетических процессах, в частности в образовании каротина (11).

В молекулы каротина аланин превращается, по-видимому, через стадии пировиноградной и уксусной кислот. В пользу этого говорит более медленное вхождение C^{14} в каротин из меченых аланинов, чем из меченой уксусной кислоты, как это можно видеть на рис. 2.

Наоборот, значительно большая скорость и степень перехода в каучук двухуглеродного остатка аланина в сравнении с уксусной кислотой указывает на то, что возникающий продукт декарбоксилирования аланина (по-видимому, имин ацетальдегида) не превращается в ацетилкоэнзим А, а непосредственно участвует в образовании молекул каучука или его предшественников.

Относительно участия аланина в биосинтезе жирных кислот в семенах льна можно высказать предположение, что в этом случае образовавшийся из аланина имин ацетальдегида конденсируется с ацетилкоэнзимом, в ацетоацетаткоэнзим А при участии дегидразы (ДГ):

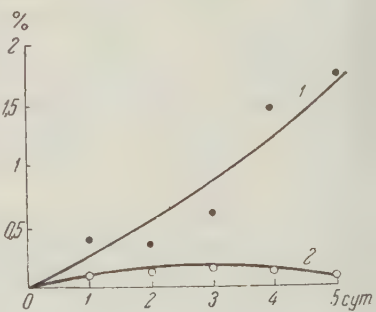
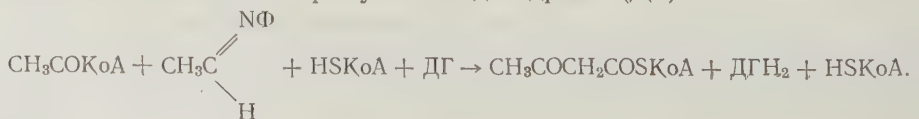


Рис. 3. Общая радиоактивность жирных кислот, выраженная в процентах от введенной в растение. 1 — *l*-аланин-2- C^{14} ; 2 — уксусная кислота-2- C^{14}

Дальнейшая конденсация по этому типу при участии имина ацетальдегида и гидрогеназ должна привести к высшим жирным кислотам.

Таким образом, участие аланина в различных биосинтетических процессах в растениях связано, по-видимому, с тем, что аланин может быть донором двухуглеродных молекул — уксусной кислоты и имина ацетальдегида, которые являются дальнейшими звеньями цепи биосинтетических реакций.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
22 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Ничипорович, Тр. Всесоюзн. конфер. по применению изотопа и ядерных лучений, Физиология растений, Изд. АН СССР, 1958, стр. 56. ² а) A. Meister, Biochemistry of the Amino Acids, N. Y., 1958, p. 257; б) p. 150. ³ H. Anker, J. Biol. Chem., **187**, 167 (1950). ⁴ K. Bloch, D. Rittenberg, J. Biol. Chem., **59**, 45 (1945); **169**, 467 (1947). ⁵ И. Г. Вывалько, А. И. Душечкин и др., Укр. м. журн., **23**, 516 (1957). ⁶ И. Г. Вывалько, К. И. Матковский, А. Ясников, Укр. хим. журн., **24**, 372 (1958). ⁷ А. Е. Браунштейн, М. М. Шеякин, Биохимия, **18**, 393 (1953). ⁸ D. Metzler, M. Ikawa, E. Snell, Am. Chem. Soc., **76**, 648 (1954). ⁹ A. E. Braunstein, Adv. Prot. Chem., **3**, 1 (1947). ¹⁰ F. Lipmann, Science, **120**, 855 (1954). ¹¹ E. Grob, R. Büttler, Helv. Chim. Acta, **37**, 1908 (1954). **38**, 1313 (1955).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. С. БАРДИНСКАЯ, А. М. СМЕРНОВ и В. И. САФОНОВ

**НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ОБ АКТИВНОСТИ ИНВЕРТАЗЫ
В ИЗОЛИРОВАННЫХ КОРНЯХ ЛЮЦЕРНЫ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 IX 1958)

Изолированные корни различных растений, главным образом травянистых, в течение многих лет служат одним из основных объектов исследования⁽¹⁻³⁾. Способность корней при помещении в питательную среду к росту и развитию делает их весьма интересным объектом для изучения различных биохимических процессов.

Наблюдения ряда авторов над процессами роста различных изолированных корней показывают, что в среднем к 5—7 дню культуры скорость роста их значительно снижается, а в дальнейшем совсем прекращается. Однако при переносе кончиков главных или боковых корней от старой культуры в свежую питательную среду рост восстанавливается. С помощью систематических пересевов (пассажей) у корней ряда растений удается получить весьма длительный период их жизнедеятельности в культуре.

О способности корней высших растений к проявлению энзиматической активности указывалось в работах Ратнера⁽⁴⁾, Купревича⁽⁵⁾, Красильникова⁽⁶⁾, Бурстрема⁽⁷⁾ и др. По данным Дормера и Стрита⁽⁸⁾ и Стрита Лоув⁽⁹⁾, изолированные корни томатов на среде с сахарозой вызывают образование редуцирующих сахаров.

В дополнение к исследованиям о механизме действия инвертазы, проводившимся ранее⁽¹⁰⁻¹⁵⁾, представляло интерес проверить изменение активности этого фермента в изолированных корнях люцерны, лишенных надземной части и длительное время растущих на синтетической питательной среде в стерильных условиях. При этом было важно выяснить, обладает ли инвертаза таких корней трансферазным действием. Следует отметить, что сахароза в качестве источника углерода широко используется в культуре изолированных корней различных видов растений. В силу своего высокоэнергетического потенциала сахароза по сравнению с другими сахарами обеспечивает наиболее интенсивный рост корней⁽¹⁶⁻¹⁷⁾.

Объектом исследования были изолированные корни люцерны (*Medicago sativa* L.) сорта 08VP11 (из Чехословакии), которые до опыта росли в непрерывной культуре в стерильных условиях в течение 22 пассажей продолжительностью 7 дней каждый. Еженедельные пересевы производились кончиками как главных, так и боковых корней длиной 20—40 мм. В данном опыте мы использовали кончики главных корней, которые выращивали в широкогорлых эрленмейеровских колбах емкостью 100 мл при 26° и 70% относительной влажности, в темноте. В каждой колбе, простерилизованной в автоклаве в течение 15 мин. при давлении в 1 атм., было по 50 мл среды и по одному корню. Для каждого аналитического определения брали вырванные корни не менее чем из 20 колб. Учитывали также сроки появления и количество боковых корней.

Состав питательной среды для выращивания изолированных корней люцерны (в миллиграммах на 1 л бидистиллированной воды) был следующим:

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	740,00	H_3EO_3	1,50
$Ca(NO_3)_2$	200,00	KJ	0,80
Na_2SO_4	200,0	$(NH_4)_2 \cdot MoO_4$	0,02
KNO_3	80,00	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,02
KCl	65,00	Никотиновая кислота	0,50
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	24,50	Тиамин	0,10
$FeC_6H_5O_7 \cdot 3H_2O$	3,50	Пиридоксин	0,10
$MnSO_4$	4,50	Гликокол	3,00
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	2,70	Сахароза	20000,00

Расщепление сахарозы изолированными корнями в питательной среде изучали в течение всего периода роста корней (от 2 до 15 дней) с параллельным определением изменения активности инвертазы и pH среды (потенциометрически).

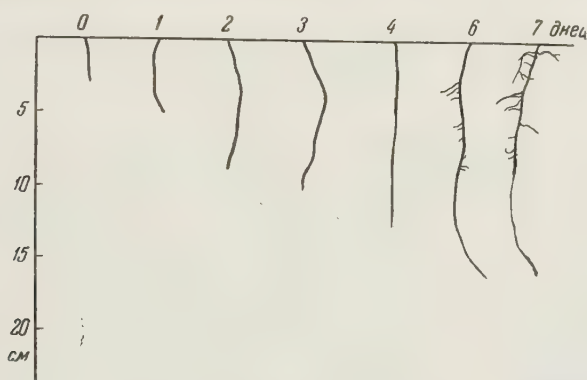


Рис. 1. Прирост типичного корня люцерны при культивировании, в 22-м пассаже

Динамика роста одного из типичных корней за неделю, представлена рис. 1. В табл. 1 приведены средние показатели роста корня за время проведения опыта.

По мере роста корней происходило изменение pH от 4,8 (на начало роста) до 7,0—7,1 (на 15-й день роста). Следует отметить, что изменение pH происходит между 4 и 6 днями и особенно значительное после 6-го дня культивирования. При более продолжительном выращивании (до 1 мес.) в отдельных колбах величина pH достигает 8,0.

Одновременно с pH определяли также содержание в срезах сахарозы с учетом количества редуцирующих сахаров. Кроме того, в усредненных пробах спензии из 10 корней, растертых в 0,1 N ацетатном буфере в отношении 1 : 20, определяли активность инвертазы по

расщеплению сахарозы с учетом восстанавливающих сахаров микрометодом Бертрона. В параллельных опытах из тех же навесок корней определялась трансферазная

Таблица 1

Средние показатели роста изолированных корней люцерны за время проведения опыта

Дата	Период роста корня, дней	Средн. длина главн. корня, мм	Средн. сухой вес в расчете на 1 корень, мг	Наличие боковых корешков на изолированных корнях
4 II	0	30	—	Отсутствуют
6 II	2	80	17	Отсутствуют
8 II	4	120	40	Начало появления точек роста
10 II	6	200	72	Имеются
12 II	8	220	137	
15 II	11	240	211	
17 II	13	245	371	
19 II	15	250	415	

активность фермента при инкубации суспензии растертой ткани в среде, содержащей 15% сахарозы и 15% метанола в ацетатном буфере при pH 4. Контролем служила проба с ферментом, инактивированным кипячением. Инкубация 24 часа при 35°. Из опытного и контрольного раствора отбиралась проба, и продукты реакции исследовались хроматографически. Для проявления фруктозосодержащих компонентов применяли раствор мочевины (14).

После 2—8 дней роста корней (в 22-м пассаже) содержание сахара в питательной среде уменьшалось в среднем на 30%. При этом в среде ост

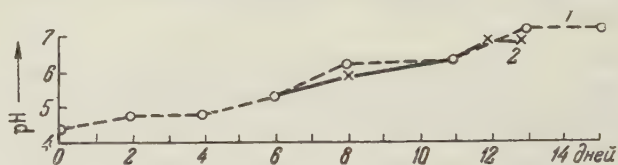
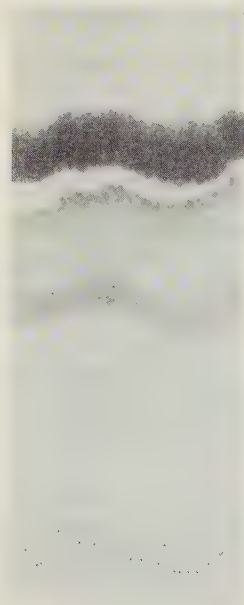


Рис. 2. Изменение pH среды при культуре изолированных корней люцерны. 1 — корни 22-го пассажа, 2 — корни 34-го пассажа

валось на постоянном уровне небольшое количество (до 9%) редуцирующих сахаров. Активность инвертазы в корнях за время их роста резко изменялась и значительно падала после 7 дней культуры по сравнению с первоначальной активностью. В этот же период наблюдался и наиболее значительный сдвиг pH в щелочную сторону (рис. 2).



Исследование трансфруктозидазного действия инвертазы в изолированных корнях показало, что трансферазная активность фермента в данном случае может быть обнаружена. На рис. 3 приведена хроматограмма, на которой показан синтез β -метилфруктозида и олигосахарида. В контрольных опытах с инактивированным ферментом распада сахарозы с образованием вторичных продуктов реакции — олигосахаридов и β -алкилфруктозидов — не наблюдалось.

Рис. 3. Гидролиз сахарозы в водно-спиртовой среде суспензией изолированных корней люцерны. Рост в течение 4 дней при температуре 26°. Инкубация с 15% раствором сахарозы в присутствии 15% метанола 24 часа при 35°. Растворитель — бутанол — этанол — вода (40 : 11 : 1). Проявлено раствором мочевины. 1 — олигосахарид, 2 — сахароза, 3 — X-соединение, 4 — фруктоза, 5 — β -метилфруктозид

Таким образом, было установлено, что изолированные корни люцерны в условиях стерильной культуры содержат инвертазу, способную как к энзиматическому расщеплению сахарозы, так и реакции трансфруктозирования.

Для выяснения причин быстрой инактивации в корнях фермента 6—8 день роста определяли изменение активности инвертазы в молодой (апикальной) части корня и в старой (базальной) части. Определение в данном случае проводили в корнях 34-го пассажа за период роста 6—12 дней. Именно в тот период, когда наиболее резко падает активность фермента. Одновременно с определением активности инвертазы измеряли pH питательной среды. Измерение активности инвертазы проводили одновременно в дв

параллельных пробах. В одной пробе были взяты кончики главных и боковых корней длиной 30—40 мм (первоначальная длина кончиков корней, используемых для посева). Вторая проба содержала остатки старой части главного и боковых корней.

Так же как и в 22-м пассаже, здесь наблюдалось характерное изменение среды (рис. 2). В обоих пробах, взятых в период роста 6—8 дней, было отмечено значительное падение активности фермента (рис. 4). При этом происходило некоторое возрастание активности инвертазы в старых частях корней на 10 день роста. Это, по-видимому, обусловлено наличием на корнях новых точек роста и местами появления боковых корней, которые нельзя было учесть в результате их малого размера (меньше 1 мм).

Однако пока еще не ясно, под влиянием каких причин происходит быстрая потеря ферментативной активности в корнях в период 6—8 дня их роста. Можно лишь предполагать, что в данном случае имеет место инактивирование фермента специфическими продуктами обмена, накапливающимися в тканях изолированных корней. Это предположение требует дальнейших экспериментальных исследований.

Выводы. Установлено, что в изолированных корнях люцерны, длительное время растущих в стерильной культуре, присутствует инвертаза, способная к энзиматическому расщеплению сахарозы и реакции трансферирования с образованием при соответствующих условиях олигосахарида, содержащего фруктозу, и β -метилфруктозида. Активность инвертазы в корнях значительно снижается к 7 дню культуры. Одновременно с падением ее активности наблюдается значительное подщелочение питательной среды. Наибольшая активность фермента обнаруживается в зонах роста корней.

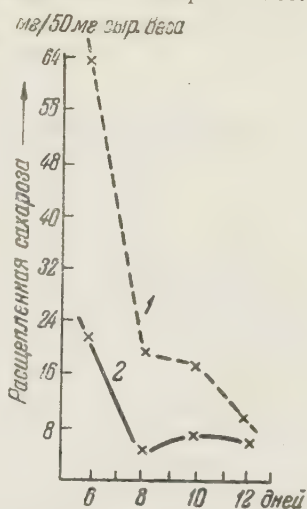


Рис. 4. Активность инвертазы различных частей изолированных корней люцерны: 1 — молодая часть, 2 — старая часть

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
26 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Р. Уайт, Культура изолированных тканей, ИЛ, 1949. ² А. М. Смирнов, Физиол. раст., 3, 368 (1956). ³ Н. Е. Street, Biol. Rev., 32, 117 (1957). ⁴ Е. И. Ратнер, Сборн. Вопросы ботаники, 2, 699 (1954). ⁵ В. Ф. Купревич, АН, 48, 953 (1949). ⁶ Н. А. Красильников, ДАН, 82, 309 (1952). ⁷ Н. Böttger, Physiol. Plant., 10, 741 (1957). ⁸ K. J. Dormer, N. E. Street, Ann. Bot., 13, 199 (1949). ⁹ Н. Е. Street, J. S. Lowe, Ann. Bot., 14, 307 (1950). ¹⁰ H. Fischer, L. Kohtès, J. Fellig, Helv. Chim. Acta, 134, 1132 (1951). ¹¹ JSD Mason, Biochem. J., 57, 21 (1954). ¹² J. Edelman, Adv. Enzym., 17, 189 (1956). ¹³ А. И. Опарин, М. С. Бардинская, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 3 (1955); ¹⁴ И. Опарин, М. С. Бардинская, К. Б. Пятикрестовская, ДАН, 148, 886 (1955). ¹⁵ М. С. Бардинская, Тр. ком. по аналит. химии, 6 (9), 486 (1955). ¹⁶ О. А. Павлинова, А. Л. Курсанов, Физиол. раст., 3, 539 (1956). ¹⁷ А. Л. Курсанов, Сборн. Усп. биол. хим., 2, 220 (1954). ¹⁸ P. R. White, Plant Physiol., 9, 585 (1934); 15, 355 (1949).

В. Ф. ВЕРЗИЛОВ и Л. В. РУНКОВА

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СРЕДЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ДЫХАНИЯ ЧЕРЕНКОВ, ОБРАБОТАННЫХ ГЕТЕРОАУКСИНОМ

(Представлено академиком Н. В. Цициным 19 IX 1958)

Исследования последнего времени показывают, что стимуляторы роста активируют физиологические процессы у обработанных черенков, особенно в их нижних междоузлиях ^(2, 3). В литературе имеются данные об изменении морфологии этих черенков в зависимости от условий укоренения ⁽⁴⁾.

В 1955—1957 гг. было проведено изучение влияния температурного и светового фактора на интенсивность дыхания обработанных гетероауксином черенков.

Опыт проводили в условиях оранжереи на 12-дневных проростках фасоли. Срезанные черенки ставили на 6 час. в 0,01% раствор калиевой соли гетероауксина. Температура в период обработки была 16—17°. Контролем служила водопроводная вода.

После обработки черенки фасоли делили на две части, одну из которых укореняли при температуре 12—14°, а другую при 18—20°. Для каждой из них создавали разные условия освещенности: слабая освещенность 5000 лк и более сильная 20 000 лк. Относительная влажность воздуха во всех случаях была 70%. Для одного варианта брали 250 черенков.

Интенсивность дыхания определяли методом Бойсена Иенсена ⁽⁵⁾ в модификации Сказкина и др. ⁽¹⁾ в семь разных сроков: 1) непосредственно после срезы черенков, 2) сразу после обработки, 3) через 1 день после обработки, 4) через 3 дня, 5) через 5 дней, 6) через 7 дней и 7) через 12 дней после обработки.

Интенсивность дыхания изучали отдельно в верхних и нижних частях стеблей черенков, а также в листьях. Для каждого определения брали 10 черенков при двукратной повторности.

В нижних частях стеблей (табл. 1) сразу после обработки под действием срезы происходило повышение интенсивности дыхания как у контрольных

Таблица 1

Интенсивность дыхания нижних частей стебля черенков фасоли (в миллиграммах СО₂ на 100 г веса сухого вещества за 1 час)

Дата (1957 г.)	Время после обработки	18—20°				12—14°			
		20 000 лк		5000 лк		20 000 лк		5000 лк	
		контр.	опыт	контр.	опыт	контр.	опыт	контр.	опыт
31 III	До обработки	94	—	—	—	—	—	—	—
3 IV	Сразу после обработки	98	126	—	—	—	—	—	—
5 IV	1 день	94	145	125	129	118	63,6	91	99,5
7 IV	3 дня	151	209	142	152	66,6	79,0	77,2	76,6
9 IV	5 дней	149	278	232	187	77,2	133	84,0	126
11 IV	7 дней	96,4	147	—	—	80,0	216	86,7	120,3
16 IV	12 дней	—	—	—	—	161	213	112	163,0

так и у обработанных черенков, но у обработанных оно было выше 28%. В процессе укоренения наблюдали значительный рост интенсивности дыхания. На 3—5 день укоренения у всех опытных черенков она — 2,5 раза превышала исходную. В условиях более высокой температуры (18—20°) и сильной освещенности (20 000 лк) интенсивность дыхания 30—50% выше, чем при более низкой температуре (12—14°) и слабой освещенности (5000 лк).

Во всех вариантах опыта интенсивность дыхания нижних частей стеблей контрольных черенков ниже, чем у обработанных. Особенно резкую разницу наблюдали к моменту образования корневых бугорков и корней.

Таблица 2

Интенсивность дыхания верхних частей стеблей черенков фасоли при укоренении в различных условиях температуры и освещенности (в миллиграммах CO_2 на 100 г веса сухого вещества за 1 час)

Дата (1957 г.)	Время после обработки	18—20°				12—14°			
		20 000 лк		5000 лк		20 000 лк		5000 лк	
		контр.	опыт	контр.	опыт	контр.	опыт	контр.	опыт
IV	До обработки	409	—	—	—	409	—	—	—
IV	Сразу после обработки	199	323	—	—	199	323	—	—
IV	1 день	146	162	171	23	143	247	124	161
IV	3 дня	177	177	179	183	965	159	155	114
IV	5 дней	173	293	258	255	151	233	177	214
IV	7 дней	119	230	—	—	222	330	123	124
IV	12 дней	—	—	—	—	172	256	199	212

Таблица 3

Интенсивность дыхания листьев черенков фасоли (в миллиграммах CO_2 на 100 г веса сухого вещества за 1 час)

Дата (1957 г.)	Время после обработки	18—20°				12—14°			
		20 000 лк		5000 лк		20 000 лк		5000 лк	
		контр.	опыт	контр.	опыт	контр.	опыт	контр.	опыт
IV	До обработки	158	—	—	—	—	—	—	—
IV	Сразу после обработки	135	198	—	—	—	—	—	—
IV	1 день	117	162	179	117	128	107	77,3	105
IV	3 дня	97	105	100	115	65,9	100	87,4	77,2
IV	5 дней	107	105	167	129	84,8	88,1	81,5	142
IV	7 дней	93	141	—	—	96,6	73,1	94,0	103
IV	12 дней	—	—	—	—	144	143	78,4	118

В листьях (табл. 2) и верхних частях стеблей (табл. 3) повышение интенсивности дыхания, вызванное действием гетероауксина, к началу укоренения снижается. В листьях это падение происходит до момента образования корней, в верхних частях стеблей — до появления бугорков.

В некоторых случаях в листьях (на 1 день после обработки, на 5 день после обработки) интенсивность дыхания у опытных черенков была ниже, чем у контрольных.

В опытах обнаружена взаимосвязь в дыхании отдельных частей черенков при корнеобразовании. В условиях температуры 18—20° и освещенности 20 000 лк на 3 и 5 дни укоренения интенсивность дыхания листьев обработанных черенков довольно резко снижается, в то же время она повышается в нижних частях черенков. Возможно, данное явление связано с тем, что к началу корнеобразования происходит усиленный отток пита-

тельных веществ из листьев в нижние части стеблей черенков. В дальнейшем, когда корни уже образовались, подобной ясно выраженной взаимосвязи мы не наблюдали.

При температуре 18—20° и освещенности 20 000 лк, так же как и в нижних частях стеблей обработанных черенков, наблюдалось наибольшее повышение интенсивности дыхания по сравнению с контролем (табл. 4), именно на 50—80%, т. е. эффективность действия гетероауксина была максимальной.

Таблица

Интенсивность дыхания обработанных черенков фасоли (в процентах к контролю)

Дата (1957 г.)	Время после обработки	18—20°						12—14°					
		20 000 лк			5000 лк			20 000 лк			5000 лк		
		а	б	в	а	б	в	а	б	в	а	б	в
3 IV	Сразу после обработки	128,5	172,3	146,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5 IV	1 день	154,2	110,9	138,4	103,2	134,5	65,3	63,6	182,7	83,6	109,3	93,4	100,0
7 IV	3 дня	158,4	93,7	107,2	107,0	110,2	115,0	118,6	164,7	151,7	105,8	73,5	100,0
9 IV	5 дней	186,6	169,3	98,1	80,6	98,8	78,2	182,2	154,3	103,8	150,0	120,9	100,0
11 IV	7 дней	152,4	193,3	151,6	—	—	—	270,0	148,6	75,6	138,7	100,8	100,0
16 IV	12 дней	—	—	—	—	—	—	132,3	168,8	99,3	145,5	106,1	100,0

Примечание: а — нижние части стебля, б — верхние части стебля, в — листья.

Действие гетероауксина снижалось при температуре 12—14° и освещенности 5000 лк.

В этих условиях в 1 и 3 дни укоренения интенсивность дыхания верхних частей стеблей обработанных черенков ниже, чем контрольных, а в последующие дни немного выше контрольных.

Полученные данные свидетельствуют о том, что повышение интенсивности дыхания под влиянием гетероауксина проявляется сильнее на однокорневом температурном фоне при более сильной освещенности, а при равной освещенности — в условиях более высокой температуры. В этих же условиях наблюдали наибольшую стимуляцию корнеобразования гетероауксином. По-видимому, одной из причин является повышение интенсивности дыхания в нижних частях стеблей. В результате повышения интенсивности дыхания происходит освобождение значительно большего количества энергии. Благодаря этому усиливаются синтетические процессы, приводящие в обработанных стимулятором черенках к интенсивному корнеобразованию.

Главный ботанический сад
Академии наук СССР

Поступило
14 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Д. Сказкин, Е. И. Ловчиновская и др., Практикум по физиологии растений, М., 1953.
- ² Р. Х. Турецкая, Усп. совр. биол., 40, № 1 (1955).
- ³ Н. И. Якушкина, Г. Эрдели, Бюлл. Главн. бот. сада АН СССР, 25 (1955).
- ⁴ P. Boysen-Jensen, Planta, 6, № 3 (1928).
- ⁵ G. Riehl, Deutsch. Gartenb. wirtsch., 3, № 3 (1956).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Н. П. ВОСКРЕСЕНСКАЯ и Г. С. ГРИШИНА

**О ДЕЙСТВИИ ИНТЕНСИВНОСТИ И СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА
РАДИАЦИИ НА ОБМЕН ВЕЩЕСТВ И УРОЖАЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 17 IX 1958)

Различия в пути усвоения углерода, возникающие уже при кратковременном фотосинтезе листьев в разных участках спектра, откладывают печаток на общий метаболизм растения. Так, при длительном выращивании растений, так же как и в кратковременных опытах, ряд авторов установил, что коротковолновая радиация способствует накоплению азотистых соединений в листьях. Однако подобное явление наблюдается и при снижении интенсивности освещения. Поэтому неясно, какие изменения в обмене, том числе азотистом, специфичны для света излучения различного спектрального состава, а какие объясняются разницей в интенсивности освещения.

Сведений по этому вопросу чрезвычайно мало⁽³⁾, в то же время расчленение действия интенсивности и спектрального состава света на метаболизм растения и выяснение ведущего фактора для каждого случая представляется нам важным.

Предметом настоящего исследования явилось изучение действия спектрального состава света излучения различной интенсивности на некоторые показатели

метаболизма растений и на урожай семян. Опытные растения — фасоль сорта Триумф (нейтрального в отношении фотопериодической реакции⁽¹⁾), выращивались на перегнойной почве в темной комнате, снабженной проточной вентиляцией при освещении люминесцентными лампами «красного» и «синего» света, мощностью 30 вт. Красные лампы излучают в области 520—600 мμ (максимум 620—680 мμ), синие 400—660 мμ (максимум 460—540 мμ). Комната имела два отсека — для красных и синих ламп; каждый отсек делился на три камеры с различной интенсивностью света, достигавшейся смещением ламп на разной высоте (табл. 1).

Преобладающая температура во всех камерах во время выращивания была 21—22°. По замыслу опыта предполагалось выращивать растения все время на непрерывном освещении. Однако через 20—25 дней после появления всходов началось скручивание, побурение и опадание нижних листьев, пожелтение самых верхних, молодых, особенно на красных лампах высокой интенсивности. Это явление, по-видимому, было вызвано непрерывным освещением, «сбивавшим» филогенетически усвоенные ритмы сменных фаз освещения⁽⁴⁾, так как выключение света на 6 час. ежедневно в течение 2 недель прекратило развитие указанных явлений.

Всходы начали появляться одновременно как при красном, так и на синем свете, дружнее — при высоких освещенностях. Свет синих ламп сильно тормозил вытягивание растений⁽³⁾. В то же время уменьшение интенсивности света и красных и синих ламп способствовало вытягиванию растений, сопровождавшемуся уменьшением их веса (см. рис. 1). (Данные приведены для 18-дневных растений.)

Таблица 1

Интенсивность физиологической радиации в камерах (10^3 эрг·см²/сек)

№ камеры	Красные лампы	Синие лампы
1	23	30
2	40	48
3	55	73

Сухой вес надземной массы растений на красных лампах был наивысший уже при освещении $45 \cdot 10^3$ эрг · см²/сек и далее почти не менялся. Для синих предел не обнаружен и при $70 \cdot 10^3$ эрг · см²/сек.

Формирование бутонов началось одновременно под красными и синими лампами, через 12 дней после появления всходов. Спустя 7 дней массовое цветение наблюдалось в камерах с высокой интенсивностью света как под синими, так и под красными лампами.

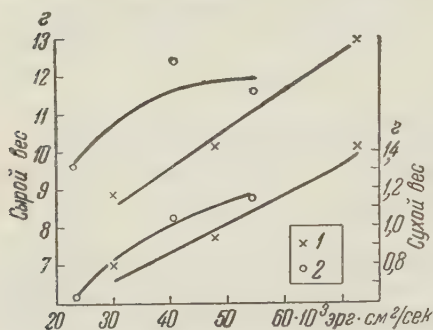


Рис. 1. Вес надземной массы водного растения, при синем (1) и красном (2) освещении

цветения в камерах красного света цветение еще продолжалось, на синем же началось завязывание бобов. Сбор бобов производился в три срока, по мере созревания. На синих лампах он начался раньше. Окончательно опытный был снят через 78 дней после появления всходов. К этому времени сформировалась основная масса урожая, и новообразования бобов уже не происходило, однако небольшая часть их оставалась зеленой и на красных и на синих лампах. Поэтому мы имеем данные не по абсолютному урожаю бобов, а скорее по сравнительной скорости формирования основной их массы за определенный срок для разных условий освещения. Как видно из данных табл. 2, к моменту снятия опыта урожай семян при всех интенсивностях света был выше на синих лампах. (Несформированные и опавшие бобы, количество которых было больше на красном свете, не учтены.)

На слабом свете синих ламп урожай семян был почти в четыре раза больше, чем на красном, в то время как на сильном свете различия составляли около 30%. Таким образом, степень положительного действия коротковолновой радиации на урожай семян зависела от интенсивности света. Особенно ярко она проявилась при малых освещенностях.

Одновременно с учетом органической массы растений для характеристики их состояния определялись общий и белковый азот и активное цитохромоксидазы.

При высоком содержании азота в листьях на обоих источниках освещения процент его на синих лампах был выше, чем на красных (табл. 1). По мере увеличения интенсивности радиации красных и синих ламп количество общего азота несколько уменьшилось. Содержание белка на красном свете было одинаково при всех интенсивностях освещения. На синем же процент был все время выше, чем на красном, но уменьшался

С уменьшением интенсивности света начало цветения опаздывало, количество цветов уменьшалось и увеличивалась продолжительность цветения. Таким образом, срок зацветания и длительность этого процесса различались главным образом в связи с интенсивностью света. Однако проявлялось также действие спектрального состава света. Цветение на синем свете всех интенсивностей было гораздо более обильным, чем на красном. Для урожая бобов свет синих ламп оказался также более благоприятным. Через неделю после начала массового

Таблица 2
Урожай семян на красных и синих лампах
1 растение (г).
(Среднее для 16 растений)

№ камеры	Красные лампы			Синие лампы		
	сух. вес, г	число семян	средн. вес 1 семени, г	сух. вес, г	число семян	средн. вес 1 семени, г
1	0,70	6	0,11	2,58	4,0	0,64
2	0,88	6	0,14	2,43	5,0	0,49
3	2,16	7	0,30	2,87	7,0	0,41

ои увеличении интенсивности радиации. В этом отношении данные повторяют уже не раз описанный в литературе эффект положительного действия коротковолновой радиации на накопление белка в листьях (1, 2, 5, 6).

Представляло интерес проверить, каким же способом усиленное накопление белка в листьях сказалось на белковости семян. Для этой цели хорошо выполненные, созревшие и высушенные семена анализировались на содержание в них белкового азота (табл. 4).

Таблица 3

Содержание общего и белкового азота в листьях (%)

№ камеры	Красные лампы		Синие лампы	
	N _{общ}	N _{белк}	N _{общ}	N _{белк}
1	5,95	4,71	6,58	5,98
2	5,89	4,70	6,20	5,36
3	5,75	4,67	5,79	5,05

Таблица 4

Содержание белкового азота в семенах (%)

№ камеры	Красные лампы	Синие лампы
1	4,01	3,67
2	3,90	3,65
3	3,91	3,40

Вопреки ожиданию, белковость семян для синих ламп оказалась даже несколько ниже, чем для красных. Таким образом, повышенная способность листьев на синем свете к накоплению белков привела к ускорению формирования бобов и увеличению общей массы урожая, однако не оказала положительного действия на белковость семян.

Определение активности цитохром-оксидазы листьев проводилось в связи ранее установленной в кратковременных опытах фотоактивацией цитохром-оксидазы коротковолновыми лучами (7). Нам казалось необходимым проследить, приводит ли длительное воздействие коротковолновой радиации к изменению активности этой системы, уже не связанной с кратковременным эффектом фотохимического возбуждения. Активность цитохромной системы определялась в суспензии листьев манометрическим методом (7) в темноте. Без прибавления цитохрома С обнаружено некоторое по-

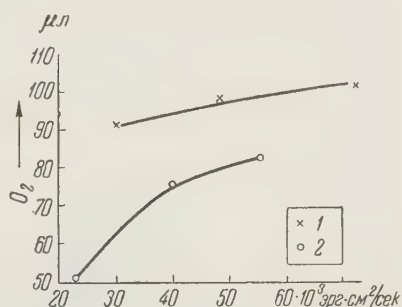


Рис. 2. Активность цитохромоксидазы листьев. Обозначения те же, что на рис. 1

ложение суспензией O_2 , однако прибавление цитохрома активировало поглощение кислорода в 6—7 раз. Получено четкое различие в уровне активности цитохромной системы для растений, выращенных на красных и синих лампах, при всех интенсивностях. На синих лампах активность все время оставалась выше (см. рис. 2) и практически не менялась с изменением интенсивности освещения. Это указывает, что насыщение реакции было достигнуто уже при $30 \cdot 10^3 \text{ эрг-см}^2/\text{сек}$, и для повышенной активности цитохромной системы решающую роль играл спектральный состав, а не интенсивность света. На красном свете при увеличении интенсивности радиации замечено также возрастание активности цитохромной системы. Это явление можно объяснить тем, что красные лампы содержали небольшое количество коротковолновых лучей (2) и одновременно с общим увеличением интенсивности освещения увеличивалась интенсивность последних, что и привело к некоторой активации цитохромной системы.

Суммируя полученные данные можно сказать, что свет синих ламп активирует накопление белка в листьях. Реакция проявляется ярче при низких освещенностях. Поскольку эта реакция вызывалась светом, значит на каком-то образом связана с фотохимическим эффектом, который имеет насыщение при низкой интенсивности коротковолновых лучей.

Активность цитохромной системы была выше у листьев, выращенных на синем свете. Очевидно, эта своеобразная адаптация цитохромной системы к условиям освещения при выращивании возникла в результате длительно протекавшей на синем свете фотохимической реакции.

Поведение цитохромной системы при красном и синем освещении представляет интерес в связи с современными воззрениями на участие цитохромов в цепи окислительно-восстановительных реакций фотосинтеза⁽⁸⁾. По схеме химизма фотосинтеза, предложенной А. А. Ничипоровичем, возможно причиной разнокачественности продуктов фотосинтеза являются изменения соотношения окислительно-восстановительных реакций фотосинтеза в разных условиях⁽⁹⁾. Эти изменения могут вызываться, в частности, активацией цитохромной системы коротковолновой радиацией^(7,10).

Повышенная способность растений на синем свете к накоплению азотистых соединений и синтезу белков привела в наших опытах к ускорению созревания и к увеличению урожая семян. Отсутствие положительного действия коротковолновой радиации на белковость семян растений еще раз подтверждает многократно наблюдавшийся и в последнее время подчеркнутый в отношении масличности семян⁽¹¹⁾ факт, что химический состав семян в гораздо меньшей степени подвержен колебаниям при различных воздействиях, чем общая величина урожая.

Полученные данные, нам кажется, представляют интерес для экологии растений. В естественных условиях обитания, в ценозах изменение спектрального состава света, наряду с интенсивностью, имеет особое значение для листьев растений нижних ярусов. Нижние листья, особенно в загущенных посевах, получают «фильтрованный» свет, относительно обогащенный коротковолновыми лучами. Это обстоятельство необходимо учитывать, поскольку даже относительное изменение спектрального состава света оказывает существенное специфическое влияние на обмен веществ растений, начинающееся с изменения путей превращения углерода при фотосинтезе.

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
6 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. П. Воскресенская, Г. С. Гришина, Физиол. раст., 5, в. 2 (1958).
² А. Ф. Клешнин, Растение и свет, 1954. ³ E. C. Wassink, J. A. Stokvis, Ann. Rev. Plant Physiol., № 7, 373 (1956). ⁴ П. С. Беликов, М. В. Моторина, ДАН, 123, № 1, 185 (1958). ⁵ D. Appleman, H. T. Ryf, Plant Physiol., 30, № 6 (1955). ⁶ R. W. Howell, O. A. Krober, F. J. Collins, Plant Physiol., 32 (supplement) (1957). ⁷ Н. П. Воскресенская, Е. Г. Зак, ДАН, 114, № 2, 375 (1957). ⁸ M. Kamen, Research in photosynthesis, N. Y., 1957, p. 149. ⁹ А. А. Ничипорович и др., Докл. на Международном симпозиуме по использованию изотопов, Париж, 1957. ¹⁰ A. R. Krall, Physiol. Plant., 9, 869 (1955). ¹¹ А. А. Прокофьев, Усп. совр. биол., 39, в. 2, 129 (1958).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Г. В. ПОРУЦКИЙ и С. В. ЧЕРЕДНИЧЕНКО

ЛЕГЧУЩИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦВЕТОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ПРИЗНАКОВ ПОЛА
У КУКУРУЗЫ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 24 IX 1958)

Особенности формирования генеративных органов растений, в том числе и кукурузы, связаны с активностью летучих органических выделений, среди которых встречаются углеводороды (главным образом терпены), эфиры (^{11, 14}), сложные эфиры (¹), органические кислоты (¹⁵), альдегиды, тоны (^{1, 11}).

Каждый вид растений и даже экотипы обладают разным запахом пыльцы, составом газовых выделений, в различной степени возбуждающих пестик и оплодотворения (⁷).

Увеличение активности летучих органических выделений репродуктивных органов в подготовительный к цветению период и в период цветения свидетельствует об активном участии летучих экскретов в физиологических процессах, связанных с дифференциацией тычиночных и пестиковых цветков (⁹).

Некорневые подкормки ультрамикрорезультатами и радиоактивными веществами в период подготовки к цветению изменяют коррелятивное взаимодействие органов и половую специализацию соцветий (¹⁰).

Н. Г. Холодный отмечал специфическую «основную» реакцию растительного организма, связанную с влиянием радиоактивных веществ, морфологические последствия которой зависят от рода и возраста ткани, от наличия других пластических и активных веществ и от иных внешних внутренних условий (¹⁷).

Специфическая реакция растений на воздействие радиоактивных веществ связана с избирательным накоплением в репродуктивных органах цезия, бериллия, галлия, ванадия, титана, тантала, тория, циркония и других ультрамикрорезультатов, а также активностью и химическим составом летучих органических выделений (^{2, 9}). Основываясь на некоторых собственных наблюдениях о влиянии радиоактивных веществ, мы сделали попытку установить связь между активностью летучих выделений цветов и изменением признаков пола у кукурузы (ВИР-42). В период цветения растения получали некорневую подкормку радиоактивным тиаминном 5 μ Ci на растение).

В последующих поколениях (F₁, F₂, F₃) изучалось последствие радиоактивного тиамина на секрецию авитаминов и коррелятивное развитие тычиночных и пестичных соцветий. Размеры учетных делянок составляли 1 м². Опыты проводились в 4-кратной повторности. Действие и последствие радиоактивного тиамина оказало различное влияние на соотношение и прирост тычиночных и пестичных соцветий (табл. 1).

По приведенным данным, действие и последствие радиоактивного тиамина оказало различное влияние на дифференциацию тычиночных и пестичных соцветий. Преобладающее развитие тычиночных соцветий вызвало резкое уменьшение активности летучих экскретов отдельного

Таблица 1

Половая специализация соцветий у растений кукурузы под влиянием последствий радиоактивного тиамина

№№ п.п.	Вариант опыта	Число соцветий		Активность летучих экскретов соцветий, в град. геотроп. изгиба*	
		тычиночных на 1 пестичное	пестичных на 1 тычиночное	тычиночного	пестичного
1	Вода (контроль)	1	1	17	20
2	Тиамин (0,005%)	2	—	10	16
3	Радиоактивный тиамин 2,5 μ Си — подкормка	3		7	27
4	Радиоактивный тиамин — последствие в F ₁		3	25	22
5	То же в F ₂		5	36	18
6	То же в F ₃		7	50	20

* По методу Н. Г. Холодного (14).

соцветия с 17° для 1-го варианта до 7° 3-го варианта, в то время как активность летучих экскретов пестичных соцветий возрастала заметно.

Увеличение количества пестичных соцветий (до 7 пестичных соцветий на 1 тычиночное) способствовало нарастанию активности летучих экскретов тычиночных соцветий до 50° геотропического изгиба, причем активность экскретов пестичных соцветий так же увеличивалась — до 30° геотропического изгиба.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что развитие тычиночных метелки и пестичного початка связаны между собой не только по структуре (5), но и по физиологии гормональных явлений.

Используя метод Н. Г. Холодного — «проращивание» почвенной пылью на поверхности чистого стекла — мы установили, что летучие экскреты тычиночных соцветий отличались более простым химическим составом (углеводороды из числа низших членов жирного ряда), в то время как

Таблица 2

Корреляция развития тычиночных и пестичных соцветий и активности летучих экскретов

№№ п.п.	Вариант опыта	Ускорение или замедление развития соцветий в днях										Повышение или снижение активности летучих экскретов, в град. геотроп. изгиба									
		тычиночного					пестичного					тычиночного					пестичного				
		I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
1	Вода (контроль)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	Тиамин (0,005%)	0	0	0	0	0	0	0	0	+2	+3	0	0	0	-3	-10	0	0	0	+2	
3	Радиоактивный тиамин 2,5 μ Си — подкормка	0	0	0	-1	-1	0	0	0	+3	+4	0	0	0	-2	-8	0	0	0	+3	
4	Радиоактивный тиамин — последствие в F ₁	0	0	+3	+3	+4	0	0	0	0	0	0	0	0	+7	+11	0	0	-3	-4	
5	То же в F ₂	0	0	+3	+4	+5	0	0	0	-1	-2	0	0	0	+8	+12	0	0	-2	-5	
6	То же в F ₃	0	+1	+4	+5	+7	0	-1	-1	-1	-2	0	+2	+3	+9	+10	0	0	-3	-2	

Примечание. I — обособление цветочной оси, II — появление тычиночных и пестичных бугорков, III — смыкание цветковых чешуй (удлинение рыльца), IV — прорастание закладывшихся частей цветка, V — цветение.

летучие выделения пестичных соцветий имели и более сложный состав более высокие питательные качества (^{14,15}).

Различия в активности летучих экскретов мужских и женских соцветий обусловлены также различиями в интенсивности их развития (табл. 2).

Заметное ускорение развития тычиночного соцветия в вариантах с последствием радиоактивного тиамина началось с периода смыкания цветочных чешуй (III этап). В 3-м семенном поколении (F_3) ускорение развития тычиночного соцветия достигло на этом этапе 7 дней и сопровождалось усилением секреции органических летучих выделений (на 10° по сравнению контролем).



Рис. 1. Ветвистые початки кукурузы. Радиоактивный тиамин. 1 — подкормка; 2—4 — последствие: 2 — F_1 , 3 — F_2 , 4 — F_3

Для пестичных соцветий в соответствующих вариантах наблюдалось торможение роста, которое началось с IV этапа (рост заложившихся частей цветка) и составляло 1—2 дня. У последнего варианта (F_3) торможение роста началось со II этапа и сопровождалось падением активности летучих экскретов на 4—5° по сравнению с контролем. Различия в дифференциации соцветий оказали влияние на состав ультрамикроэлементов и азотистых оснований нуклеиновых кислот (⁹), причем нарушился и физиологический градиент полярности (^{2,8}).

Торможение роста пестичных соцветий, особенно в 6-м варианте, сопровождалось появлением укороченных ветвистых початков (рис. 1). У основания центрального (главного) початка располагались от 2 до 7 боковых (добавочных) початков, имеющих различную величину и не вполне правильную форму. Количество ветвистых початков было тем больше, чем больше пестичных соцветий приходилось на одно тычиночное. В 6-м варианте опыта количество пестичных соцветий на 1 тычиночное достигало 7 (табл. 1), что соответствовало крайней степени ветвистости початка (табл. 3). В этом варианте наблюдалась также максимальная активность летучих экскретов как пестичного, так и тычиночного соцветия.

В летучих выделениях, по К. А. Тимирязеву (¹²), мы должны видеть очень совершенные приспособления цветка для перекрестного оплодотворения. В представлении Линнея (⁶), Гаазе (³) посредством семенной ауры (aurea halitus) пылинка осуществляет свою половую функцию, действуя на расстоянии. Главную пользу венчика Н. Грю (⁴) видел в том, что лепе-

Влияние последействия радиоактивного тиамин на ветвистость початков

№ п.п.	Варианты	Число ветвистых початков на растении, %					Число зерновок в початках	
		2 ветвей	3 ветвей	4 ветвей	5 ветвей	>5 ветвей	центральный	боковые
1	Вода (контроль)	0	0	0	0	0	420	0
2	Тиамин (0,005%)	5	0	10	0	0	455	80
3	Радиоактивн. тиамин 2,5 μ Si — подкормка	5	15	0	0	0	440	120
4	Радиоактивн. тиамин — последствие в F ₁	5	5	10	0	0	400	148
5	То же в F ₂	10	5	12	2	8	350	172
6	То же в F ₃	2	8	4	5	20	300	167

стки служат для выделения наиболее летучих веществ. Исследования Н. Г. Холодного (¹⁴⁻¹⁷), в отличие от наблюдений других авторов, сопровождались количественным и качественным учетом воздушных витаминов и положили начало новой отрасли физиологии гормональных явлений. Полученные нами факты подтверждают значение летучих органических выделений для половой специализации соцветий у кукурузы, а также для морфологических взаимоотношений в системе сложная метелка — кисть — колос — початок.

Поступило
7 V 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Wildt, The Geochemistry and the Atmospheres of Plants, N. Y., 1943. ² П. А. Власюк, Г. В. Поручкий, ДАН, 112, № 4 (1957). ³ Ch. Haase, De se plantarum, Leipzig, 1737. ⁴ N. Grew, The Anatomy of Plants, with an Idee of Philosophical History of Plants, London, 1682. ⁵ K. Croizat, Revista Argentina de Agronomia, 15, 3 (1948). ⁶ C. Linne, Philosophia Botanica, Halle, 1809. ⁷ И. В. Мичурин, Избр. соч., 1948. ⁸ Г. Х. Молотковский, ДАН, 114, № 2 (1957). ⁹ Г. В. Поручкий, С. В. Чередниченко, Радионизотопы в агрофизиологии и сельском хозяйстве, Киев, 1948. ¹⁰ Г. А. Санадзе, Сосбщ. АН ГрузССР, 1 № 5, 429 (1956). ¹¹ С. С. Скворцов, Фитонциды и их роль в природе, Л., 1951. ¹² К. А. Тимирязев, Жизнь растения, М., 1936. ¹³ А. А. Федоров, Бот. журн., 34, в. 4 (1951). ¹⁴ Н. Г. Холодный, Докл. АН УССР, № 1—2, 3 (1946). ¹⁵ Н. Г. Холодный, ДАН, 62, № 6 (1948). ¹⁶ Н. Г. Холодный, Мысли натуралиста о природе и человеке, Киев, 1947. ¹⁷ Н. Г. Холодный, Среди природы и в лаборатории, М., 1948.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. И. БУХОНОВА

**РЕПАРАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КОЖЕ МОЛОДЫХ СОБАК
ПРИ ВВЕДЕНИИ КОРТИЗОНА И ГОРМОНАЛЬНОГО НАЧАЛА
КОРЫ НАДПОЧЕЧНИКА**

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 26 IX 1958)

Экспериментальными исследованиями установлено угнетающее влияние кортизона и АКТГ на активность клеток мезенхимного происхождения и физиологическую проницаемость различных животных мембран (^{1,6,9}); при этом для крови типичным является уменьшение количества лимфоцитов и эозинофилов, наряду с повышением числа нейтрофилов (^{5,7,11}).

Нас интересовал вопрос, в какой мере характерное влияние названных гормонов на элементы соединительной ткани реализуется в ходе восстановления поврежденного кожного покрова и воспалительной реакции, разворачивающейся в начальной период репаративного процесса. Для обеспечения максимальной однородности общих условий при проведении опытов мы использовали 21 молодого щенка четырех пометов (4, 5, 6 и 6 особей). Эксперименты на молодых животных позволяли наблюдать реакцию организма на вводимые гормональные препараты в условиях интенсивного роста, в период, когда половой гормон еще не оказывает своего специфического влияния на активность клеток с фагоцитарной функцией (³). Каждый помет, соответственно условиям эксперимента, делился на три части. На щенках одного из пометов опыт был проведен дважды.

Всего было проведено пять опытов: два опыта на 20—22-дневных щенках, при среднем весе 1009 и 1170 г; два опыта на 40—42-дневных щенках, средний вес 1320 г, и один опыт на 60—62-дневных щенках при среднем весе 2530 и 2540 г. Наиболее молодые щенки продолжали частично вскармливаться материнским молоком, старшие находились на самостоятельном питании. Все животные содержались в летних домиках. Отрицательная температура в зимних условиях являлась дополнительным фактором, способствовавшим усилению реакции организма на гормональные влияния.

В первых трех опытах условия экспериментального воздействия были одинаковыми; суточная доза вводимого кортизона составляла 20 мг, АКТГ 20 единиц на животное *. Препараты вводили дважды в день — утром и вечером, в одни и те же часы; в первых опытах продолжительность введения равнялась 10 дням. В двух последних опытах дозы препаратов были увеличены вдвое, а продолжительность опытов была увеличена до 14 дней. Во всех опытах, через 3 дня от начала введения препаратов, у каждого щенка с спинно-боковой поверхности тела удалялся квадратный лоскут кожи (2,5×2,5 см).

На поверхность раны накладывалась стерильная вазелиновая повязка. Вазелиновая повязка создает условия, позволяющие брать отпечатки раневого экссудата в течение продолжительного времени до эпителизации

* Кортизон — Cortisone Roussel injectable. АКТГ — Ленинградского мясокомбината им. С. М. Кирова, серия 204. Часть АКТГ с пролонгированным действием была любезно предоставлена нам И. А. Эскиным, за что мы весьма признательны.

раны. При вазелиновых повязках не происходит образования струпа и не наблюдается врастания эпителиального клина между струпом и молодой соединительной тканью. Утреннее введение препаратов производилось всегда за 4 часа до взятия очередного отпечатка. Периодически один раз в сутки (через 8, 24, 48 и 72 часа) брались отпечатки раневого отделяемого с поверхности раны. Периодически производилась зарисовка ареалов открытой раны. С наступлением эпителизации (через 10—12 дней после нанесения дефекта) из краев раны иссекались небольшие участки молодых

Таблица 1

Вес органов молодых щенков

Серия	Вес животного, г		Надпочечники	Селезенка	Печень
	в начале опыта	в конце опыта			
	мг на 100 г веса животного				
Контроль	1150	1735	22,5	501	5199
Кортизон	1185	1475	14,9	253	9107
АКТГ	1175	1408	34,3	281	5632

и подлежащих тканей для гистологического изучения. Методики цитологической и гистологической обработки были уже неоднократно описаны (3, 8). Отметим лишь, что для фиксации отпечатков мы использовали не только этиловый, но и метиловый спирт.

Цито-гистологические данные об экспериментальной ране мы сопоставляли с более общими изменениями как в росте организма, так и состоянии ряд

внутренних органов. Последние данные явились, кроме того, существенным критерием при оценке активности использованных нами серий гормональных препаратов. В табл. 1 приведены такие данные для четвертого опыта (доза кортизона 40 мг, АКТГ 40 единиц, продолжительность введения 14 дней).

Вес подопытных щенков перед началом введения препаратов был примерно таким же, как и в контроле, но к концу опыта вес тех же щенков оказался меньше, что указывало на существенное отставание от контроля. При вскрытии животных, получавших кортизон, обратила на себя внимание гипертрофированная и бледная печень. В обеих опытных сериях произошел значительная редукция лимфондных органов. Вес надпочечных желез уменьшился под влиянием кортизона и резко увеличился при введении АКТГ. Аналогичные результаты были получены в опытах на других трех пометах щенков с некоторой разницей в абсолютных цифрах в связи с иной продолжительностью опыта и дозировками препаратов.

Заживление ран у подопытных щенков отставало от норм, особенно в условиях введения кортизона, в течение продолжительного времени, но в большей мере оно выявилось через 6—8 дней после нанесения раны (см. табл. 2).

Таблица 2

Ареал открытой раневой поверхности в кв. миллиметрах

Серия	Время после нанесения раны					
	0	4 дня	6 дней	8 дней	10 дней	11 дней
Контроль	625	459	875	158	114	50
Кортизон	625	650	582	293	145	143
АКТГ	625	561	586	228	125	93

Сравнительное изучение отпечатков раневого экссудата показывает, что уже через 8 час. в области повреждения отмечаются изменения в проявлении воспалительного процесса у животных, получавших гормональные препараты (табл. 3).

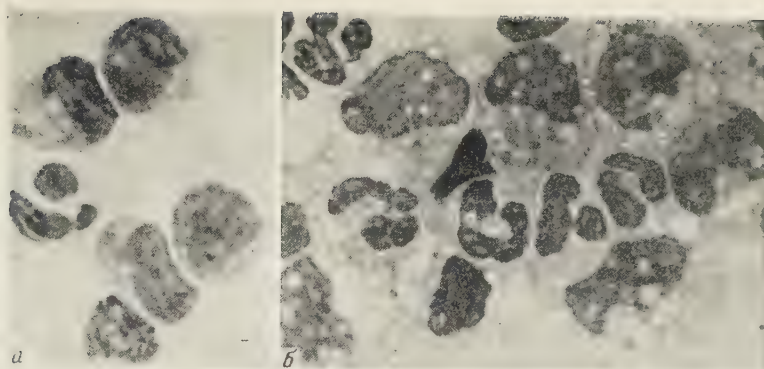


Рис. 1. Микрофото клеток отпечатка раневого экссудата. *а* — контроль (1 полибласт и 3 макрофага с компактной цитоплазмой); *б* — при введении кортизона (6 разбухших макрофагов с вакуолизированной цитоплазмой и дырчатым ядром). 1400 \times

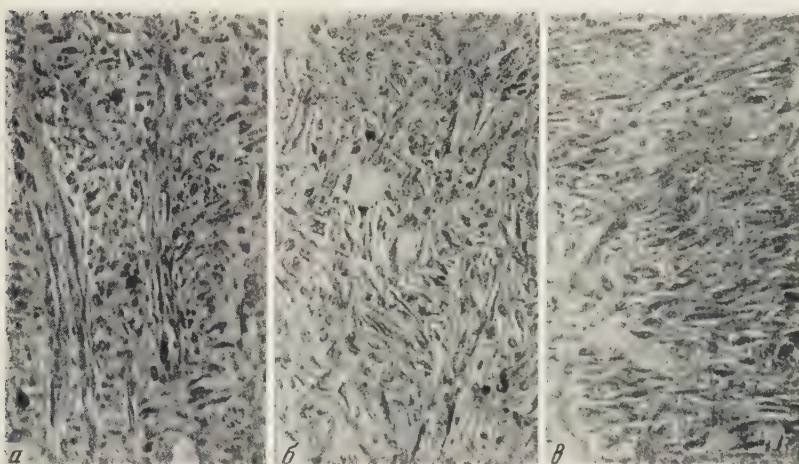


Рис. 2. Грануляционная ткань в зоне вертикальных сосудов: *а* — контроль; *б*, *в* — при введении кортизона. 240 \times

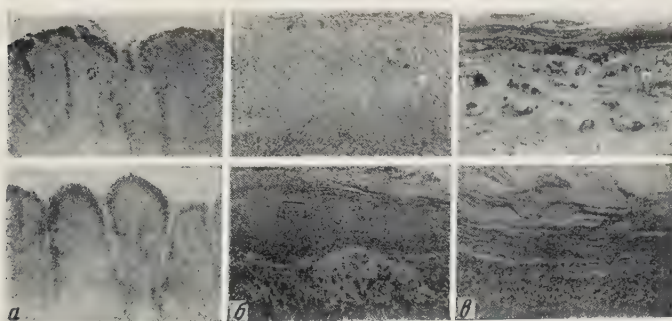


Рис. 3. Верхний ряд — контроль, через 10 дней после нанесения раны. Нижний ряд — введение кортизона, тот же срок. *а* — поверхностный слой грануляционной ткани (240 \times); *б* — толщина пласта молодого эпителия (480 \times); *в* — зона ороговения в молодом эпителии (600 \times)

Во всех опытах и во все сроки исследования в отпечатках контрольных щенков наблюдалось активное выселение нейтрофилов. Одновременно происходило более интенсивное выселение, постепенное вызревание полицитов и превращение их в макрофаги, наиболее выраженное через 24 часа. Наряду с большим количеством нейтрофилов в отпечатках (при подсчете 10 полей зрения микроскопа) встречается до 20 полибластов и 35 фагоцитирующих макрофагов. Полибласты имеют округлое или бобовидное интенсивно окрашенное ядро и небольшое количество гомогенной цитоплазмы. В цитоплазме макрофагов появляются светлые небольшие вакуоли и зачаточные инородные частицы (рис. 15). В противоположность этому, у взрослых, получавших кортизон, в первый же срок взятия отпечатков количество выселенных нейтрофилов, наблюдается значительное уменьшение числа полибластов и замедляется их превращение в макрофаги. При введении АКТГ также задерживается выселение клеток в область повреждения, это проявляется в меньшей степени, чем при кортизоне.

При микроскопическом изучении отпечатков от щенков, получавших кортизон, наблюдаются набухание, вализация и разрушение макрофагов (рис. 16). Аналогичные изменения макрофагов имеют место и при введении АКТГ, но они менее выражены. Дальнейшее развитие воспалительной реакции в области повреждения (рез 48 и 72 часа) характеризуется в контроле некоторым уменьшением выселения и интенсивным физиологическим распадом нейтрофилов. У животных, получавших кортизон и АКТГ, угнетение выселения нейтрофилов наблюдается, и число этих клеток приближается к норме. В отпечатках раннего экссудата подопытных щенков гиперсегментация ядер нейтрофилов выражена слабо, и в этом отношении имеется значительное отличие от данных предыдущих наблюдений на белых крысах (4).

Изучение микроструктуры биопсий в контроле, взятых через 10 дней после нанесения дефекта, показало наличие дифференцированной грануляционной ткани, в которой отчетливо различаются три основных слоя: лейкоцитарно-некротический, слой с вертикально ориентированными мелкими фибробластами и более глубокий слой горизонтально наслаивающихся фибробластов (2). Лейкоцитарно-некротический слой у контрольных щенков содержит большое количество нейтрофилов в сети волокон фибрина. Слой вертикальных сосудов отличается значительной толщиной, достигая у наших животных в среднем 760 μ и содержит много аморфного промежуточного вещества, в котором равномерно, довольно редко расположены фибробласты и макрофаги; в нем же отмечается присутствие нейтрофилов, лимфоцитов и клеток и крупных одноядерных полибластов (рис. 2а). Вначале фибробластические клетки ориентируются вдоль сосудов, затем они принимают другое расположение. Наиболее глубоко фибробластические клетки располагаются уже перпендикулярно по отношению к сосудам, они вытягиваются, образуют рыхло, наслаиваясь друг на друга, между ними имеется аморфное промежуточное вещество с тонкими коллагеновыми волокнами.

Под влиянием кортизона наблюдаются нарушения в формировании грануляционной ткани. При визуальном наблюдении открытая поверхность неровная, грануляции менее сочны, чем в контроле, и фрагментированы (рис. 3а). Увеличивается и уплотняется лейкоцитарно-некротический

Таблица 3

Количество клеток в раневом отделяемом (в 50 полях зрения)

Серия	Время после нанесения раны			
	8 час.	24 часа.	48 час.	72 часа

Нейтрофилы

Контроль	741	917	842	841
Кортизон	319	586	538	746
АКТГ	412	708	676	578

Макрофаги

Контроль	10	35	—	—
Кортизон	3	24	—	—
АКТГ	9	15	—	—

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных.

слой, одновременно с этим уменьшается слой вертикальных сосудов (в среднем 390 μ), который у отдельных животных может быть вовсе не выражен (рис. 2б, в). Фибробластические клетки сильно уплощаются и вытесняются, количество аморфного промежуточного вещества уменьшается в большом количестве представлены толстые коллагеновые волокна, значительно разрастается и поднимается выше слой горизонтально лежащих фибробластов (¹⁰). В этом слое реакция нейтрофильных лейкоцитов снижена, количество их уменьшено. У подопытных щенков иногда отмечается увеличение числа сегментов в ядрах нейтрофилов, находящихся в грануляционной ткани, но разница с контролем все же не является достоверной.

Под влиянием кортизона изменяется процесс эпителизации раны. В результате эпителии контрольных животных, напозающем толстым пластом хорошо выявляются клетки зернистого слоя с четко выраженными зернами кератиогиалина и относительно еще слабо развитой зоной ороговения (рис. 3б, в).

У животных, получавших кортизон, эпителиальный пласт в пограничной с местом повреждения области тоньше, чем в контроле. Так, если в контрольном эпидермисе насчитывается 10—12 слоев клеток, то под влиянием кортизона число их уменьшается до 6—7. Молодой эпителиальный клин также тоньше (рис. 3б), зернистый слой в нем вообще не выражен, так как шиповатые клетки непосредственно преобразуются в тонкий блестящий слой, переходящий в зону полного ороговения, которая даже в молодом эпителиальном клине достигает относительно больших размеров (рис. 3в). При введении АКТГ также изменяется нормальное течение восстановительных процессов, хотя это слабее проявилось в сравнении с животными, получавшими кортизон.

Подводя итоги полученным данным следует отметить, что в условиях введения кортизона и АКТГ изменяются морфологические компоненты воспалительной реакции и начальные этапы регенерации тканей. Замедляется выселение нейтрофилов в область повреждения, хотя в мазках крови от тех же животных наблюдается увеличение числа нейтрофилов при уменьшении количества лимфоцитов. Оба гормональных препарата нарушают формирование грануляционной ткани, ускоряют ее развитие и старение и преобразование в уплотненную соединительную ткань с чрезмерно развитыми коллагеновыми структурами; изменяют дифференцировку молодого эпителиального пласта, стимулируя процессы преждевременного и чрезмерного ороговения.

Воронежский государственный
медицинский институт

Поступило
2.VII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Алов, ДАН, 118, № 3, 584 (1958). ² Н. А. Аничков, К. Г. Воевова, В. Г. Гаршин, Арх. патол., 11, 2, 12 (1950). ³ А. И. Бухонина, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 2, 3, 81 (1956). ⁴ А. А. Войткевич, А. И. Бухонина, ДАН, 120, № 1, 262 (1958). ⁵ К. П. Зак, Докл. научн. сесс., посвящ. пробл. гипофиза — кора надпочечников, 1956, стр. 19. ⁶ Г. Л. Медник, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 3, 2, 40 (1957). ⁷ А. М. Раскин, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 2, 1, 19 (1956). ⁸ Г. В. Хомулло, Тр. каф. общ. биол. Казах. мед. инст., 1, 43 (1952). ⁹ И. А. Эскин, Пробл. эндокринологии и гормонотерапии, 1, 52 (1955). ¹⁰ B. L. Baker, D. J. Ingle, Ch. H. Li, H. M. Evans, Arch. Rec., 102, 3, 313 (1948). ¹¹ I. H. Manning, Gen. Practice, 8, 1, 34 (1953).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

А. А. ВОЙТКЕВИЧ

РЕАКЦИЯ ЗАГРУДИННОГО УЗЛА НА ГОРМОНАЛЬНОЕ НАЧАЛО КОРЫ НАДПОЧЕЧНИКА

(Представлено академиком Н. Н. Анчиковым 26 IX 1958)

Совокупность передней доли гипофиза, коры надпочечников и лимфоидных органов, контролируемая нервной системой, составляет важнейшее звено, существенный компонент в морфо-функциональной основе приспособительных реакций организма (⁶, ⁹, ²⁰). При необычных по характеру интенсивности воздействиях в организме возникает физиологическое состояние «напряжения», при котором в гипофизе усиливается секреция гормона, стимулирующего функцию надпочечников, что приводит к быстрому обогащению организма кортикостероидами (⁶, ¹¹, ²⁰). В этих условиях, также при экспериментальном введении в организм нормального животного кортизона или АКТГ уменьшаются в размерах все лимфоидные органы, при явлениях резкого угнетения пролиферативных процессов и разрыхлении лимфоцитов (¹², ¹⁵, ¹⁶). Инволюция лимфоидной ткани весьма отчетливо проявляется у мелких лабораторных животных (⁷, ¹²).

Разделяя известные сомнения относительно гормональной функции загрудинного узла — thymus (², ³, ¹⁴), — мы, вместе с тем, не исключали возможности обнаружить в лимфоидном органе, резко изменяющемся под влиянием гормонов коры надпочечника, микроструктурные признаки предполагаемого некоторыми авторами инкреторного процесса. Даже при этом допущении не следовало игнорировать того, что реакция загрудинного узла на кортикостероиды имеет характер, идентичный реакции лимфатических узлов и селезенки. Мы обратили внимание на известные видо-различия в объеме лимфоидных органов, и особенно загрудинного узла. При выборе объекта исследования мы остановились на молодых щенках, поскольку у них загрудинный узел имеет наиболее крупные относительные размеры по сравнению с другими животными. Напомним, что именно у щенков удаление загрудинного узла сопровождается рядом трофических изменений, что также могло явиться некоторым аргументом в пользу инкреторной функции этого лимфоидного органа.

Для обеспечения идентичности физиологических условий мы использовали несколько пометов молодых щенков таким образом, что часть щенков каждого помета получала гормональные препараты, другая же часть являлась контролем. В результате экспериментов мы располагали материалом от 26 щенков, из которых 9 получали инъекции кортизона, 10 — АКТГ и 7 — не получали препаратов (контроль). Продолжительность введения препаратов для разных пометов варьировала от 10 до 14 дней. Суточная дозировка кортизона составляла 20 или 40 мг, АКТГ 20 или 40 единиц. В конце опыта средний вес щенков колебался около 2,5 кг (три помета) или несколько превышал 1 кг (два помета). По окончании опыта животные умерщвлялись под эфирным наркозом, органы тотчас же взвешивались и фиксировались в хромо-сулемовой смеси с формалином; часть материала фиксировалась в 10% нейтральном формалине. Заливка производилась в парафин, толщина срезов 6—8 м. Окраска гематоксилин Мейера

с эозином, гематоксилин Гейденгайна с эритрозином или лихтергоном, а также в модификации Гейденгайна, пикрофуксин по методике Ван-Гизон.

Активность использованных нами гормональных препаратов выявила прежде всего в том, что у подопытных щенков, получавших АКТГ, сильно гипертрофировались надпочечники (в миллиграммах на 100 г веса животного: контроль 17,8, кортизон 11,3, АКТГ 29,2); под влиянием кортизона отмечено значительное увеличение печени (в миллиграммах на 100 г веса животного: контроль 4797, кортизон 8362, АКТГ 5049). У всех щенков раны пометов, получавших гормональные препараты и особенно кортизон, вес селезенки и загрудинного узла уменьшался в два-три раза. Мы не описываем картины деструкции селезенки у подопытных щенков, так как наши данные совпадают с аналогичными наблюдениями других авторов (12, 16). В загрудинном узле щенков не обнаружилась та степень резкой деструкции долек органа, которая была отмечена для мелких лабораторных животных (7, 12). В экспериментальных условиях значительно ускорялись изменения, которые обычно, но более медленно, проявляются при возрастной инволюции. Изменения микроструктуры охватывают весь орган, их выраженность более значительная в центральной наиболее богато васкуляризованной области каждой дольки. В центральной зоне более массивно является эпителиальная строма, лучше выявляются соединительнотканые элементы, особенно клетки фибробластической природы, сопровождающие сосуды. Изменения в структуре долек несколько ослабевают от центра к периферии. Такую же направленность имеет уменьшение количества лимфоцитоподобных элементов; в результате этого значительно сглаживается разница в микроструктуре мозгового и коркового слоев каждой дольки загрудинного узла.

В паренхиме мозгового и коркового слоев встречаются единичные крупные клетки с большим ядром; четко контурированное ядро имеет нежноглычатую хроматиновую структуру (рис. 1). Уместно напомнить данные Зунд-Плассмана (22, 23), показывающие, что в различных внутренних органах иннервируемых блуждающим нервом, имеются особые крупные клетки, плохо окрашивающиеся обычными красителями, но импрегнирующиеся серебром. Именно у собак эти клетки встречаются в наибольшем количестве в щитовидной железе, в которой их появление рассматривается как признак развивающейся гиперфункции и частичной редукции отдельных фолликулов (18, 19, 22). Мы наблюдали увеличение числа таких клеток в щитовидной железе щенков под влиянием кортикостероидов.

С возрастом или при экспериментальных воздействиях крупные клетки в первую очередь в мозговом слое загрудинного узла, набухают, их цитоплазма приобретает голубой или сиреневый оттенок (при окраске азано-массони). Ядро увеличивается в размерах, абсорбируя базофильные капли хроматина различной величины. В других случаях сильно разбухшее ядро распадается, выделяя множество мельчайших хроматиновых капелек (рис. 2). Крупные светлые клетки являются своего рода «центрами притяжения», с которыми тесно контактируют или наслаиваются на них ближайшие эпителиальные элементы. Отметим, что начальная набухшая светлая клетка далеко всегда располагается в геометрическом центре образующегося тельца, обуславливая тем самым его асимметрию. В корковом слое загрудинного узла контрольных щенков встречаются также одиночные тельца Гассальских небольших размеров, образованные несколькими различными измененными набухшими клетками (см. рис. 1).

Морфологические изменения резко усиливаются под влиянием гормональных препаратов. Количество концентрирующихся в контакте с крупной клеткой других эпителиальных клеток увеличивается. Нередко в одно комплексное образование объединяется несколько сильно разбухших клеток. Чаще образуются тельца из большого числа различных набухших уплощающихся эпителиальных клеток с концентрическим расположением. Отмечается исключительный полиморфизм телец и вариабельность

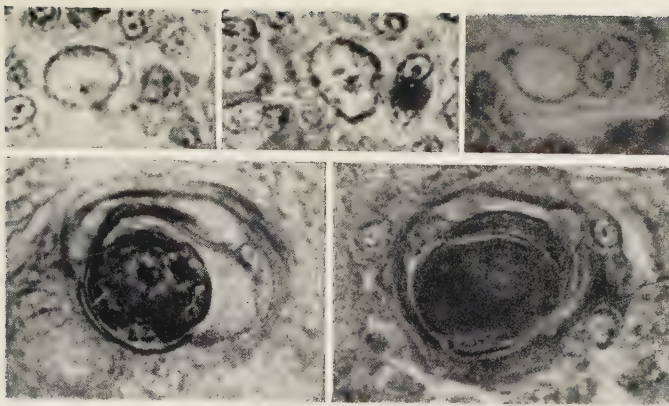


Рис. 1. Фрагменты микрофотографий загрудинного узла контрольных щенков. Верхний ряд — крупные клетки со светлыми ядрами (в цитоплазме последней клетки — большая вакуоль). Нижний ряд — два тельца с гомогенным детритом в центре.
720 ×

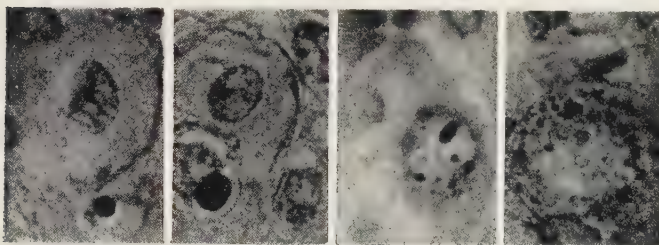


Рис. 2. Налево — выделение крупных капель хроматина, направо — множественное образование мелких капель хроматина при распаде ядра (кортизон). 720×

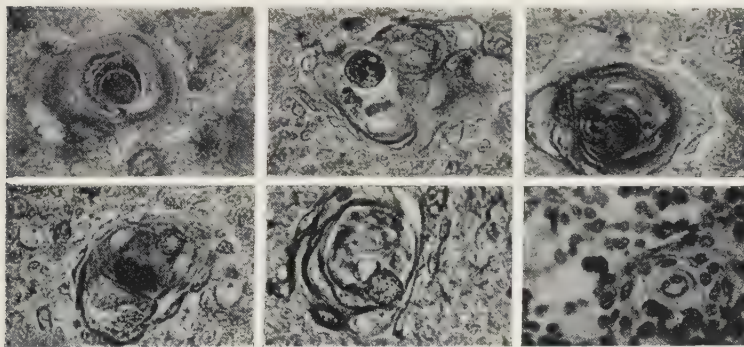


Рис. 3. Тельца загрудинного узла с детритом в центре, набухание крупных клеток (кортизон). Последнее микрофото (направо внизу) — концентрация клеток вокруг мелкого сосуда. 400×

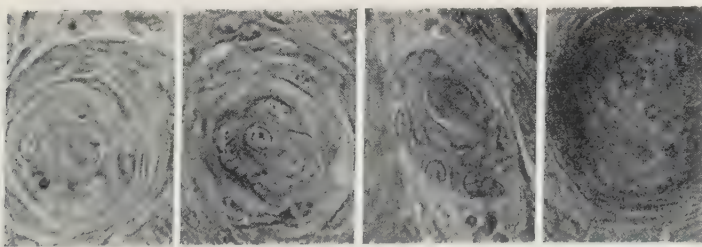
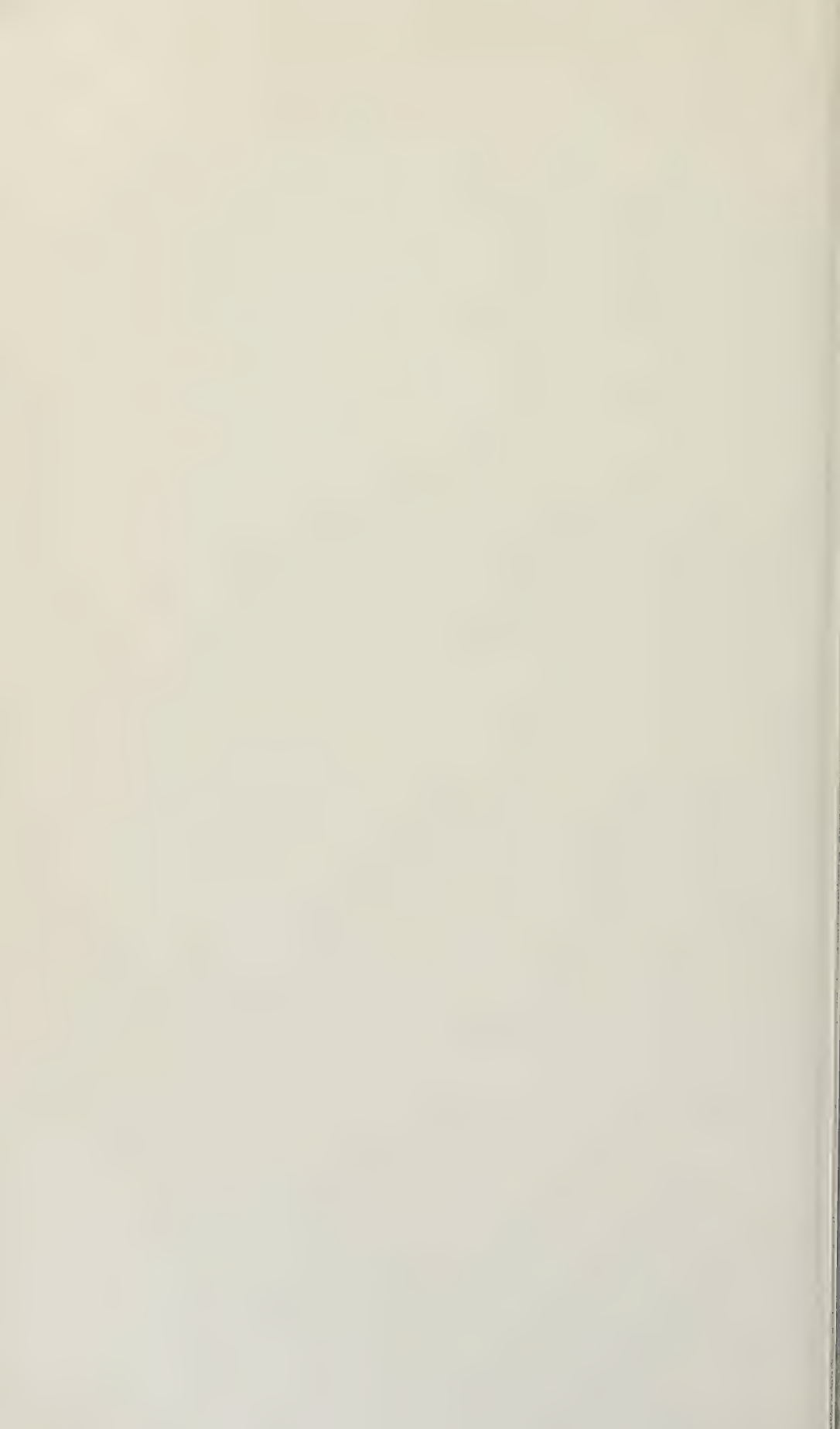


Рис. 4. Эпителиальные жемчужины в молодом эпидермисе кожи (кортизон). 400×



размеров (рис. 3). Центральная часть тельца, образованного многими уплотняющимися и ороговевающими клетками, естественно испытывает значительные нарушения трофики. В таких условиях цитологический состав в центре телец преобразуется в гомогенный детрит ярко-красного цвета при окраске азаном. В отдельных периферических клетках образующегося тельца набухание цитоплазмы сопровождается вакуолизацией и образованием капель однородного вещества, окрашивающегося в голубой цвет. Уплотнение других периферических клеток телец Гассалья сопровождается образованием зерен кератогиалина, с последующим частичным или полным ороговением. В отдельных случаях наблюдается концентрация эпителиальных и фибробластических клеток вокруг мелких кровеносных сосудов (рис. 3), но при этом, как правило, не наблюдается набухания клеток, что характерно как раз для образования обычных телец. Аналогичные преобразования стромы загрудинного узла неоднократно описывались другими авторами, и, в согласии с нашими предшественниками, у нас нет оснований видеть в них признаки секреторного процесса. Более того, образования, подобные тельцам Гассалья с концентрическим расположением эпителиальных и соединительнотканых клеток, описывались для различных органов, и в частности для миндаля — Б. Ф. Кингсбери (18).

Наше внимание привлек факт стимуляции процессов ороговения в молодом эпидермисе кожи щенков под влиянием кортизона и АКТГ (1, 13). По нашей просьбе, А. И. Бухонова наносила небольшие кожные раны молодым щенкам. В условиях наложения вазелиновых повязок исключалось образование плотного струпа. Поэтому молодой эпителий не вклинивался между струпом и дифференцированной грануляционной тканью, а надвигался непосредственно по ее поверхности, на которой могли оставаться те или иные мелкие инородные тела, например кусочки высушенного клеточного детрита из лейкоцитарного вала. Гистологическое изучение молодого эпителия показало, что как раз в условиях введения кортизона или АКТГ, в пограничной зоне, между участками старого эпителия и основанием клина новых эпителиальных клеток, образуются своеобразные жемчужины с довольно правильным концентрическим наслаиванием клеток (рис. 4). Периферические клетки более уплотнены, в них выявляются зерна кератогиалина, а самые крайние из них оказываются ороговевшими. В центральной части таких жемчужин имеется одна или несколько крупных капель интенсивно окрашивающегося однородного детрита. По мере роста и дифференцировки молодого эпителия такие жемчужины постепенно вытесняются в расположенные выше слои эпидермиса и ороговевают. Конечно, не может быть полного тождества условий для морфологических преобразований в плотном эпидермисе кожи и в рыхлом эпителиальном соклетии загрудинного узла, но факт формирования одинаковых структур, сопровождающийся вакуолизацией цитоплазмы эпителиальных клеток и образованием крупных капель детрита, не может быть не принят во внимание.

Э. З. Юсфина (10, 11) склонна рассматривать вакуолизацию протоплазмы погибающих эпителиальных клеток загрудинного узла как признак их секреторной функции. Напомним, что обычное образование вакуолей в протоплазме шиповатых клеток эпидермиса кожи никем не рассматривается в качестве признака секреторной функции. Разрушения эпителиальных клеток в загрудинном узле Юсфина квалифицирует как признак голокриновой секреции. Различные резорбционные процессы, связанные с преобразованием и разрушением различных клеток, не являются редкими для организма, но обычно их не объясняют как проявление голокриновой секреции. Процессы возрастной или экспериментальной резорбции загрудинного узла и преобразования его стромы, конечно, должны иметь свое морфологическое выражение, что и подтверждается согласующимися наблюдениями многочисленных авторов. Сомнительной является лишь секреторная функция, приписываемая некоторыми авторами резорбирующемуся клеточному субстрату.

Крупнейший лимфоидный орган — загрудинный узел — наряду с другими лимфоидными органами несомненно имеет важное значение в адаптационных реакциях организма. Он обнаруживает реактивность и на изменения в гормональных слагаемых у растущего организма. Загрудинный узел претерпевает закономерную возрастную инволюцию, продукты его разрушения, очевидно, не являются безразличными для организма, способствуя явлениям хемотаксиса у фагоцитирующих элементов. Обращает на себя внимание и тот факт, что до настоящего времени несмотря на очень большое количество экспериментальных исследований из загрудинного узла не выделено гормонального начала, а морфогенное действие предполагаемого гормона относится к области логических построений.

Воронежский государственный
медицинский институт

Поступило
25 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бухонова, ДАН, 124, № 2 (1958). ² А. А. Войткевич, Тр. Инст. exper. морфогенеза, 4, 299 (1936). ³ А. А. Войткевич, ДАН, 70, № 1, 35 (1950). ⁴ Ш. Д. Галустян, Строение зубной железы в свете экспериментального анализа, М., 1949. ⁵ А. С. Гамбургцев, Гистогенез зубной железы, Диссертация, М., 1908. ⁶ М. С. Константинова, Усп. совр. биол., 44, в. 1, 68 (1957). ⁷ Н. В. Михайлова, ДАН, 88, № 3, 579 (1953). ⁸ Л. И. Фалин, Сборн. тр. по вopr. физиол. и патофизиол. питания, Смоленск, 1933. ⁹ И. А. Эскин, Усп. совр. биол., 42, в. 3, 343 (1956). ¹⁰ Э. З. Юсфина, Тр. 5 Всесоюзн. съезда анат., гистол. и эмбриол., 1951, стр. 689. ¹¹ Э. З. Юсфина, Участие коры надпочечника и зубной железы в реакциях организма на действие «чрезвычайных раздражителей», Диссертация, Харьков, 1957. ¹² B. L. Baker, D. J. Ingle, Ch. H. Li, H. M. Evans Anat. Rec., 102, 3, 313 (1948). ¹³ B. L. Baker, D. J. Ingle, C. H. Li, Am. J. Anat., 88, 3, 313 (1951). ¹⁴ A. T. Cameron, Recent Advances in Endocrinology, 1945. ¹⁵ J. Comsa, Pflüger's Arch., 264, 5, 536 (1957). ¹⁶ Th. Dougherty, A. White, Am. J. Anat., 77, 1, 81 (1945). ¹⁷ J. Kramar, A. M. Simay-Kramar, Am. J. Physiol., 190, 2, 268 (1957). ¹⁸ B. F. Kingsbury, Anat. Rec., 38, 2, 141 (1928). ¹⁹ J. F. Naidéz, Anat. Rec., 52, 1, 28 (1932). ²⁰ H. Selye, The Physiology of Exposure to Stress, Canada, 1950. ²¹ L. J. Soffer, J. L. Cabrilove, B. S. Wolf, J. Clin. Endocrinol. and Metabol., 126, 690 (1952). ²² P. Sunder-Plassmann, Deutsch. Zs. Chir., 252, 3, 210 (1939). ²³ P. Sunder-Plassmann, Deutsch. Zs. Chir., 252, 4—6, 257 (1939).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МОРФОЛОГИЯ

В. П. ГИЛЁВ

**ИЗУЧЕНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ПОПЕРЕЧНОПОЛОСАТОЙ МЫШЕЧНОЙ
ТКАНИ В ЭЛЕКТРОННОМ МИКРОСКОПЕ**

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 3 IX 1958)

Изучению регенерации поперечнополосатой мышечной ткани в светооптическом микроскопе посвящено большое число исследований. К настоящему времени можно считать доказанным, что эта ткань обладает хорошо выраженной регенерационной способностью. Работами А. Н. Студитского (согр. (1-5)) было отчетливо показано, что этой способностью в высокой степени обладает и поперечнополосатая мышечная ткань высших позвоночных — птиц и млекопитающих.

Применение в гистологии электронного микроскопа позволило обнаружить ряд новых деталей строения тканей. В наших исследованиях электронный микроскоп был применен для изучения регенерации мышечной ткани. Объектом исследования служила восстанавливающаяся из измельченной мышечной тканиикроножная мышца п. gastrocnemius) крысы (6). Материал получался через 6 и 8 дней после операции. Тонкие полоски регенерата фиксировались в 1% растворе четырехоксида осмия в ацетат-вероналовом буфере при pH 7,2 по Паладу (7) с модификацией по Шёстранду (8). После 30 мин. промывки в растворе Тиссона объекты проводились через спирты возрастающей крепости (70° — ночь, 96° — 1 час., 100° — 1 час), затем через смесь цетона и метакрилата бутила (1 : 1; 5 мин.); метакрилат бутила (1 час); смесь метакрилатов бутила и метила (4 : 1) с добавлением в качестве катализатора 1% перекиси бензоила (1 час). Заливка производилась в такую же смесь в желатиновых капсулах № 1. Полимеризация проводилась при 50° в течение 24 час. Среды толщиной около 200 Å изготовлялись на микротоме Шёстранда фирмы KB-Produkter (Швеция) и просматривались без удаления материала заливки в электронном микроскопе типа УЭМ-100 при напряжении 60 кв. На срезах регенерата через 6—8 суток после операции обнаруживаются многочисленные веретеновидные миобласты, их цепочки и тяжи (рис. 1). В некоторых тяжах границ между отдельными миобластами не обнаруживается — это уже молодые мышечные трубочки. Повсюду встречаются также веретеновидные фибробласты, гистиоциты и выселившиеся из сосудов клетки крови.

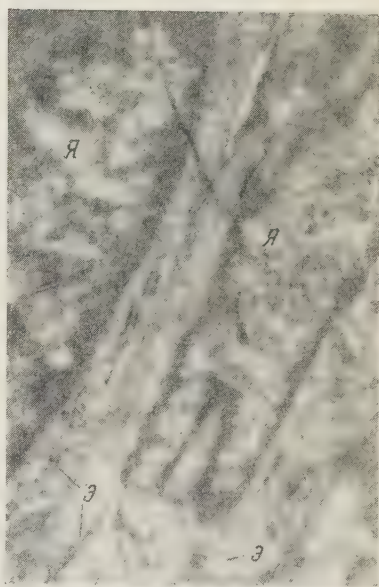


Рис. 1. Миобласты из регенерата п. gastrocnemius крысы. я — ядра, э — эндоплазматический ретикулум.
24 000×

При изучении регенерирующей мышечной ткани в светооптическом микроскопе часто не удается с полной уверенностью дифференцировать миоциты от фибробластов. На электронных микрофотографиях эти два типа клеток отличаются друг от друга вполне отчетливо. Эндоплазматический ретикулум миоцитов имеет вид пузырьков и трубочек (рис. 1), причем рибонуклеопротеиновые (РНП) гранулы Палады располагаются главным образом на самых мелких элементах ретикулума, крупные же пузырьки (диаметром больше $0,1 \mu$) не несут на себе РНП-гранул. Эндоплазматический ретикулум веретеновидных фибробластов представлен в форме мембран, с располагающимися на них РНП-гранулами. Эти мембраны образуют

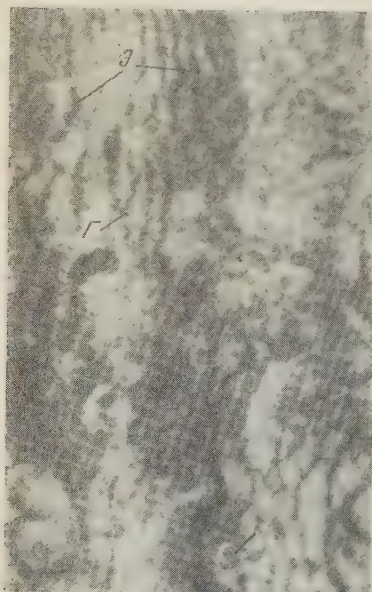


Рис. 2. Цитоплазма веретеновидного фибробласта из регенерата *m. gastrocnemius* крысы э — эндоплазматический ретикулум, г — рибонуклеопротеиновые гранулы.
41300 \times

плоские полости, плотно примыкающие одна к другой, чем очень напоминают строение эргастоплазмы секреторных клеток некоторых желез (рис. 2). В более округлых фибробластах мембраны эндоплазматического ретикулума образуют объемистые лакуны и полости.

Митохондрии мио- и фибробластов внешне не отличаются друг от друга и выглядят светлыми округлыми или слегка вытянутыми образованиями диаметром $0,5$ — $1,3 \mu$. Следует, однако, отметить, что в центре регенерата в «свободных» миоцитах, еще не начавших образовывать тяжи, мы не обнаружили митохондрий, во всяком случае в их типичной форме. Встречающиеся в цитоплазме светлые и темные округлые структуры не имеют внутренних крист и больше похожи на крупные пузырьки эндоплазматического ретикулума и липоидные включения, чем на митохондрии. Типичные митохондрии появляются только в более зрелых миоцитах, т. е. к тому времени, когда последние начинают сливаться в тяжи. Двуслойность оболочки митохондрий выявляется не всегда. Митохондриальные кристы имеют вид трубочек или узких лент, обнаруживаемых на срезах в виде кружков или двуслойных

отрезков различной длины (рис. 3). Нередко можно заметить, что митохондриальные кристы связаны с внутренней оболочкой митохондрий.

В цитоплазме миоцитов, начинающих образовывать тяжи, обнаруживаются рыхлые пучки тончайших нитей, будущих протофибрилл (рис. 3). Эти нити возникают в цитоплазме среди элементов эндоплазматического ретикулума и в тесной связи с ними. Митохондрии в этом процессе такого непосредственного участия, очевидно, не принимают.

На более поздних стадиях дифференцировки пучки нитей все более и более уплотняются, и в них начинают появляться светлые и темные участки, не резко переходящие друг в друга, — дифференцируются анизотропный и изотропный диски. На этой стадии полосок Z мы не обнаружили, очевидно они образуются уже после формирования дисков I и A*. Таким образом, пучки нитей (протофибрилл) постепенно становятся типичными миофибриллами.

Формирующиеся миофибриллы окружены плотно прилегающими к ним пузырьковидными, а иногда и трубчатыми элементами эндоплазматического

* Интересно, что в нормальном гистогенезе мышечной ткани сердца (9) полоска Z появляется раньше возникновения дисков I и A.

кого ретикулума. Это дает основание предполагать, что эти структуры продуцируют вещества, необходимые для формирования миофибрилл. Возможно также участие эндоплазматического ретикулума в процессе накопления энергетически важных веществ, расходуемых в процессе сокращения мышечного волокна (¹⁰, ¹¹).

Что касается эндоплазматического ретикулума фибробластов, то интенсивное развитие этой, богатой РНК структуры в названных клетках детелствует, очевидно, об активном участии фибробластов в процессе регенерации. И действительно, на этой стадии между клеточными элементами регенерата можно обнаружить мощные пучки коллагеновых волокон,

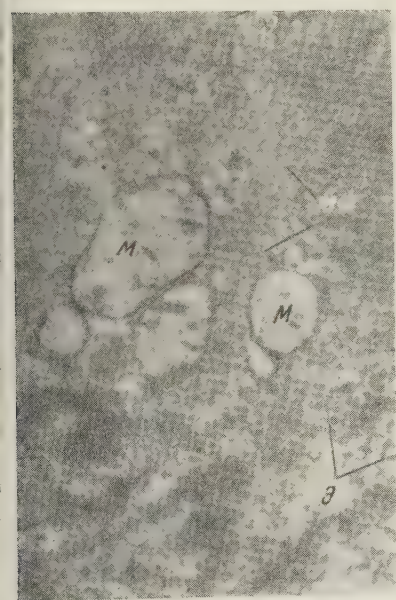


Рис. 3. Небольшой участок саркоплазмы молодой мышечной трубочки. *мф* — формирующиеся миофибриллы, *э* — эндоплазматический ретикулум, *м* — митохондрии, *я* — ядро. 21 000×

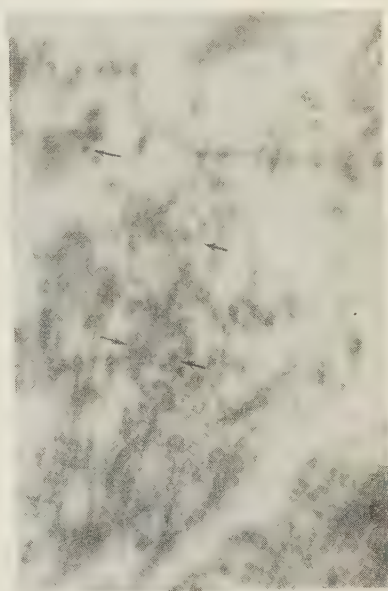


Рис. 4. Молодые коллагеновые волокна из регенерата *m. gastrocnemius* крысы. В некоторых волокнах (отмечены стрелками) видна светлая «сердцевина». 48 000×

формированию которых, как известно, фибробласты имеют прямое отношение. Диаметр коллагеновых волокон около 280 Å. В некоторых коллагеновых волокнах, очевидно наиболее дифференцированных, обнаруживается характерная для коллагена периодичность. Интересно, что коллагеновые волокна неоднородны по всему сечению: на поперечных и продольных разрезах (рис. 4) отчетливо обнаруживается осmioфильная периферическая зона и светлая «сердцевина»*. Ширина осmioфильной зоны около 100 Å, диаметр «сердцевины» около 160 Å. Являются ли эти картины отображением истинных структур или это явление вызвано неравномерным действием фиксатора, сказать пока нельзя. В самом деле, вполне вероятно, что четырехокись осмия, прореагировав с веществом периферической зоны, изменяет его таким образом, что препятствует проникновению внутрь волокон новых порций фиксатора, что в конечном результате и создает впечатление наличия светлой «сердцевины». Возможность такого действия фиксатора обсуждалась в литературе (¹²).

Что касается места образования коллагеновых волокон, то, судя по положению их между клеточными элементами, можно было бы присоеди-

* В дифференцированной мышечной ткани такой дифференциации в строении коллагеновых волокон мы не наблюдали.

ниться к мнению защитников интерцеллюлярных теорий образования коллагена. И действительно, в цитоплазме фибробластов, имеющих отчетливые контуры, не удается видеть каких-либо фибриллярных структур. Однако в тех местах, где границы клетки почти не определяются, а цитоплазма сходит как бы на нет, постепенно переходя в межклеточное вещество среди мелких цитоплазматических структур (главным образом—эндоплазматического ретикулума) можно видеть многочисленные волокна коллагена. В этой периферической зоне фибробластов, соответствующей так называемой «эктоплазме», и происходит, по-видимому, формирование коллагеновых волокон. «Вычленение» образовавшихся фибрилл из цитоплазмы происходит, очевидно, в результате «сползания» фибробластов с этих фибрилл, причем между последними иногда остаются отдельные элементы эндоплазматического ретикулума и даже митохондрии.

Итак, применение электронного микроскопа для изучения процессов регенерации поперечнополосатой мышечной ткани, позволило: 1) вскрыть тонкое строение миобластов и фибробластов, 2) обнаружить интересный факт отсутствия митохондрий (по крайней мере в их типичной форме) в «свободных» миоблестах центра регенерата, 3) описать тонкое строение митохондрий мышечных элементов регенерата, 4) описать процесс формирования миофибрилл. 5) описать новые детали строения формирующихся коллагеновых волокон. Что же касается места образования коллагеновых волокон, то приведенные данные свидетельствуют в пользу эктоплазматической теории происхождения основного вещества соединительной ткани. Однако — учитывая возможность попадания отдельных цитоплазматических структур в промежутки между коллагеновыми волокнами из разрушающихся клеток регенерата — в настоящее время еще нельзя сделать окончательного вывода о справедливости той или другой теории.

Лаборатория электронной микроскопии
при Отделении биологических наук
Академии наук СССР

Поступило
25 VIII 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Н. Студитский, ДАН, **64**, № 3, 391 (1949). ² А. Н. Студитский и А. Р. Стриганова, Восстановительные процессы в скелетной мускулатуре, Изд. АН СССР, 1951. ³ З. П. Игнатьева, ДАН, **75**, № 4, 583 (1950). ⁴ Р. П. Желневская, ДАН, **96**, № 1, 217 (1954). ⁵ О. Н. Румянцева, ДАН, **96**, № 4, 86 (1954). ⁶ А. Н. Студитский, ДАН, **84**, № 2, 389 (1952). ⁷ G. F. Palade, J. Exp. Med., **95**, 285 (1952). ⁸ F. S. Sjöstrand, V. Hanson, Exp. Cell. Res. **7**, № 2, 393 (1954). ⁹ R. G. Hibbs, Am. J. Anat., **99**, № 1, 17 (1956). ¹⁰ E. Holmgren, Arch. mikr. Anat., **75**, 240 (1910). ¹¹ В. П. Гилёв, Усп. совр. биол., **41** в. 1, 97 (1956). ¹² Y. Tashiro, A. Sato, Y. Furuta, Cytologia, **22**, № 2, 136 (1957).

Н. И. ДРАГОМИРОВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 11 IX 1958)

До последнего времени единственным исследованием развития всей латеральной системы в онтогенезе осетровых оставалась работа Н. Н. Дистерера на севрюге, с применением метода прижизненной окраски метиленовой синью⁽⁴⁾. Настоящее сообщение касается возрастных изменений у личинок типа *Acipenser nudiventris* Lov., у которых латеральная система развита более полно^(2, 3). Дифференцировка исследована на срезах, что позволяет установить степень развития структуры на каждой стадии.

Таблица 1

[illegible]

ния головных линий и зон приведены в соответствии с принятыми в современной литературе для рыб вообще и амфибий, в основном по Стенши (5) и Шмальгаузену (6).

Личинки шипа, выведенные из икры на Сыр-Дарье весной 1955 г., жили в сетчатых садках в реке при температуре воды 11,3—21,7°. Период желточного питания от вылупления из икры до начала поисков корма продолжался 10 суток.

Таблица 2

Развитие рецепторов, связанных с n. oticus VII и нервами IX и X ганглиев

Возраст личинок в сутках	N. oticus VII				N. supratemporalis IX			N. auricularis X				N. lateralis d. X		N. lateralis s. X Органы добавочного ряда боковой линии	N. lateralis i. X Нейромасты главного ряда
	промежуточный нейромаст главной линии	височная линия	передние височные фолликулы	спиракулярный орган	нейромасты височной линии	латеро-дорсальный орган	задние височные фолликулы	нейромасты главной линии в затылочной области	затылочная линия	задние дорсальные органы головы	затылочные фолликулы	промежуточный нейромаст главной линии	Органы спинного ряда		
1	III	(+)	—	I	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	III	++	—	I	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	++	++	—	I	III	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	++	++	—	I	—	—	—	(+)	—	—	—	—	—	—	—
5	++	++	—	I	++	—	—	++	I	—	—	—	—	—	—
6	++	++	—	I	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	++	++	I—III	III	++	—	I	++	III	++	—	II	—	I	+
8	++	++	++	III	++	—	I	++	++	++	(+)	++	II	++	++
9	++	++	++	III	++	—	I	++	++	++	++	++	++	++	++
10	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Таблица 3

Развитие рецепторов в области иннервации tr. hyomandibularis VII и n. posttreumaticus IX

Возраст личинок в сутках	N. mandibularis externus VII				Оперкулярные нервы tr. hyomandibularis VII			N. posttrematicus IX
	гиомандибу- лярная линия		фолликулы гиоман- дибулярного ряда		оперкулярные фолликулы			нейроэпителиальны ямки поджаберной области (1-й жабер- ной дуги)
	преоперкулярные нейромасты	нижнечелюстные нейромасты	преоперку- лярные	нижнече- люстные	дорсальная це- почка	латеральная цепочка и оди- ночные органы	вентральная цепочка	
1	I	II	—	—	—	—	—	—
2	I	II	—	—	—	—	—	—
3	III	++	—	—	—	—	—	—
4	++	++	—	—	—	—	—	—
5	++	++	—	—	—	—	—	—
6	++	++	I	—	—	I	—	I
7	++	++	II	—	—	++	—	++
8	++	++	++	—	I — II	++	I — II	++
9	++	++	++	—	++	++	++	++
10	+	+	+	+	+	+	+	+

На табл. 1—3 приведены данные исследования, относящиеся к личинкам, фиксированным с интервалами в 24 часа. Зачатки типа плакод, дающие начало линиям рецепторов, заложенные уже у только что вылупившихся личинок, и утолщенные поля базального слоя эпидермиса, в которых образуются нейроэпителиальные фолликулы, не указаны в таблицах. Не определен момент, когда устанавливается или установилось сообщение развивающегося рецептора с наружной средой ((+), +). На предыдущих стадиях отмечены компактные зачатки рецепторов (I), начальные стадии образования полости (II) и зачатки с замкнутой полостью (III). Для периода форми-

зрения замкнутых фолликулов указаны все эти состояния; среди остальных органов на этих трех стадиях отмечены наиболее развитые зачатки. Основу топографической характеристики положены связи с нервами латеральной системы.

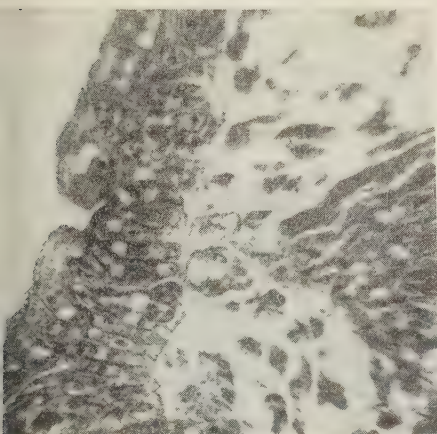


Рис. 1. Первый височный нейромаст. Возраст личинки 24 часа

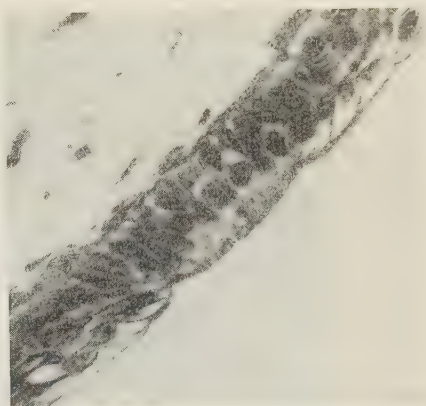


Рис. 2. Гиомандибулярный (нижнечелюстной) нейромаст. Возраст личинки 10 суток

готовых к поискам корма личинок уже все органы латеральной системы, и более во всех частях системы, оказываются дифференцированными и открытыми. Спиракулярный орган, расположенный в придаточной полости рызгальца, длительное время существует в виде компактно-образования, поздно образует полость и щетинки и открывается как раз к тому времени, когда прорывается отверстие рызгальца.

Каждая закладывающаяся и растущая в базальном слое эпидермиса линия нейромас- в изначально развивается вместе с нервом, как это отмечено формулировано И. И. Мальгаузен (6). Зачаток латеро-дорсального органа представляет как бы дорсальное ответвление главной линии, а закладка задних дорсальных органов головы является продолжением заклад-

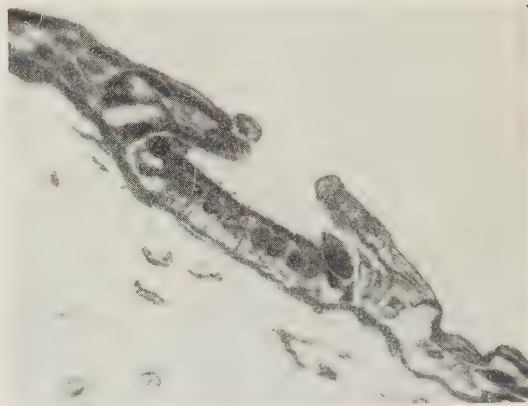


Рис. 3. Латеро-дорсальный орган головы. Возраст личинки 13 суток и 12 час.

затылочной линии нейромас- тов. Зачатки нейроэпителиальных фолликулов возникают, группами разного возраста, по мере распространения иннервации эпидермиса и тоже дифференцируются одновременно с нервами. Нейромасты связаны каждый с отдельной веточкой главного ствола, фолликулы — с концами ветвящихся длинных ответвлений нерва. В гиомандибулярном ряду верхние из преоперкулярных нейромас- тов и фолликулов иннервированы дорсальной ветвью п. mandibularis externus VII. Оперкулярные фолликулы, не имеющие соответственной линии нейромас- тов, иннервируются тремя нервами или ветвями tr. hyomandibularis VII.

Рано развивающийся латеральный ганглий VII с его нервами является как бы центром расходящейся дифференцировки иннервируемых им линий (табл. 1—3). Дифференцировка следующих ганглиев с их нервами, а равно и рецепторов латеральной системы постепенно распространяется в каудальном направлении, что соответствует общему градиенту развития осевых структур организма (а также, конечно, и филогенетическим отношениям системы). Как правило, образование нейроматов начинается в проксимальной части зачатка данной линии и продолжается в дистальном направлении. В гиомандибулярной линии, в ее нижнечелюстном отрезке, дифференцировка нейроматов происходит почти одновременно по всей длине зачатка.

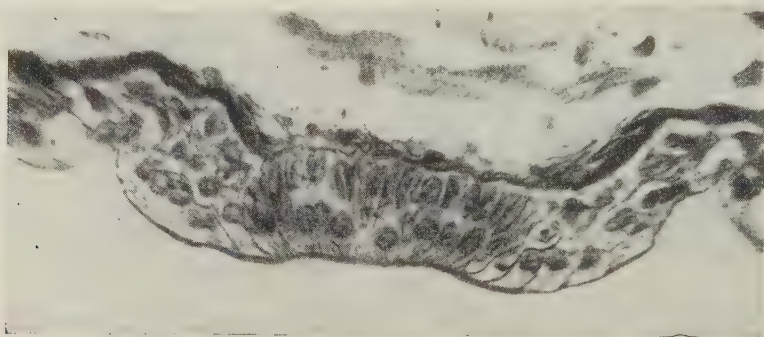


Рис. 4. Поджаберный орган. Возраст личинки 13 суток и 12 час.

В процессе становления системы, уже в самом начале, выражено преемственность к образованию не отдельных нейроматов, а именно линий, в которых рецепторы расположены с равномерными интервалами. Там, где от *g. lateralis* VII расходятся *p. buccalis* и *p. oticus*, промежуточный отрезок главной линии иннервирован отдельным нервом, идущим прямо к ганглию, и другим — от основания *p. oticus*. Именно в этом участке ускоренно развиваются четыре нейромата подряд (табл. 1 и 2), связанные с четырьмя нервами, по-видимому, образующими между собою анастомозы. Непрерывность главной линии, тянущейся от рострума к хвосту, обеспечена еще в трех местах пересекающими ее дорсальными нервами: *p. supratemporalis* IX (в основном иннервирует латеро-дорсальный орган), *p. angularis* X (нервом затылочной линии и задних дорсальных органов) и дорсальной ветвью верхнего ствола *p. lateralis* X, т. е. нервом спинного ряда. Связь названных нервов с ближайшими нейроматами главной линии совершенно отчетлива, а в совокупности тянущиеся от трех ганглиев нейроны составляют непрерывный продольный нервный ствол.

Уточнение сроков готовности рецепторов — это, разумеется, задача физиологического исследования. Данные морфологии развития вскрывают явление асинхронного их образования в разных частях системы, в особенности ускоренного развития отдельных компонентов и определенных кусков главной линии в области ганглия VII, и выдвигают проблему адAPTивного значения такой именно последовательности развития.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова
Академии наук СССР

Поступило
9 IX 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. И. Драгомиров, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова [СССР, 10 (1953)]. ² Н. И. Драгомиров, ДАН, 97, № 1 (1954). ³ Н. И. Драгомиров, О. И. Шмальгаузен, ДАН, 85, № 6 (1952). ⁴ Н. Н. Дисслер, Тр. Инст. морфол. животн. им. А. Н. Северцова АН СССР, 1 (1949). ⁵ E. A. Stens Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl., 3 Ser., 24, № 3 (1947). ⁶ И. И. Шмальгаузен, Зоол. журн., 34, в. 6 (1955).

Н. В. ПОПОВА-ЛАТКИНА

**К ВОПРОСУ О РАЗВИТИИ ЩИТОВИДНОЙ ЖЕЛЕЗЫ
В ЭМБРИОНАЛЬНОМ ПЕРИОДЕ У ЧЕЛОВЕКА**

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 6 II 1958)

Литература о строении, кровоснабжении и иннервации щитовидной железы в постэмбриональном периоде у человека довольно богата (^{1, 3, 10, 12}). Проводились исследования развития щитовидной железы в онтогенезе птиц и млекопитающих, изучались функциональные взаимоотношения пофизарно-тиреоидного комплекса в эмбриогенезе и во взрослом состоянии у различных форм позвоночных, в норме и патологии (^{2, 5-9, 11, 16-19}). Были изучены типы строения щитовидной железы у людей (¹⁵), исследован вес у жителей Сталинабада (¹³).

Однако изменения формы, анатомического и гистологического строения щитовидной железы в эмбриогенезе у человека (начиная от ее закладки вплоть до момента рождения) до сих пор еще не были изучены. Это и является непосредственной задачей нашего исследования.

Материалом для работы служили 8 серий срезов человеческих эмбрионов от 7—42 мм длины, анатомические и гистологические препараты щитовидной железы плодов более поздних возрастов и новорожденных (в числе 10). Методом пластической реконструкции изготавливались восковые модели щитовидных желез разных стадий развития. Применялся также метод анатомической препаровки под лупой и без нее.

Углубление слепой ямки и непарное плотное выпячивание кпереди от второй жаберной дуги у корня языка заметны уже у эмбриона 13,5 мм длины. Зародышей 18—20 мм длины непарный зачаток щитовидной железы представлен плотным образованием, имеющим форму треугольного мешочка, ширина которого вытянута в длинный узкий проток, связанный со слепым отверстием корня языка. Такой непарный мешетчаткообразный вырост располагается выше зобной железы, ниже места отшнурования дыхательной трубки от пищеварительной. Закладка щитовидной железы этой стадии развития оказывается по размерам меньше, чем каждый из зачатков зобной железы. Микроскопически щитовидная железа описываемых эмбрионов представляет плотный клеточный комплекс. Под большим увеличением микроскопа заметно скопление мелких интенсивно окрашенных ядер, окруженных очень тонким ободком протоплазмы. В стенке дыхательной трубки в это время отсутствуют полностью зачатки хрящей гортани и глотки.

У эмбрионов 35 и 37 мм длины железа как орган хорошо выражена и относительно велика. Она имеет форму полукольца и дольчатое строение. Каждая долька в отдельности представляет собой скопление клеток, расположенных компактно в виде тяжей и островков различной формы и величины (рис. 1).

Анатомически железа имеет совершенно другую форму, чем у взрослого, отличную от дефинитивной. Она представляет собой на этой стадии единое непарное образование, имеющее своеобразную форму дуги или полукольца. Это большой массивный орган, в котором еще отсутствуют парность долей

и перешеек. Железа в несколько раз превосходит своей величиной щитовидный хрящ, к которому она прилегает и форму которого до некоторой степени повторяет. Ширина железы не совсем одинакова на всем ее протяжении. Краниальные ее отделы несколько расширены и утолщены по сравнению с боковыми и центральными. Железа расположена относительно высоко (соединяется вместе с хрящами гортани, а не трахеи). Она охватывает перстневидный и щитовидный хрящи. Первый вполне замкнут, его задняя пластинка напоминает треугольник и относительно высока. Щитовидный хрящ имеет вырезку сверху и снизу, одна пластинка его кажется одиночной. Выступ посередине сглажен, адамово яблоко отсутствует (хотя оба изучаемых эмбриона относились к мужскому полу). Железа имеет дольчатое строение. Дольки отделяются друг от друга тонкими мезенхимными прослойками и образованы скоплением очень близко расположенных друг около друга округл

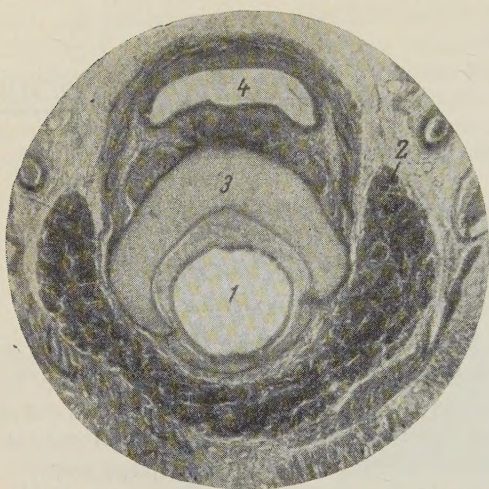


Рис. 1. Срез эмбриона 37 мм длины. 1 — полость гортани, 2 — закладка щитовидной железы, 3 — перстневидный хрящ, 4 — полость глотки. 150×

мелких клеток. Никакого намека на образование фолликулов на этой стадии еще не имеется.

У плодов 42, 45 и 50 мм длины железа продолжает сохранять форму полукольца. Она еще относительно очень велика и расположена параллельно и несколько ниже щитовидного хряща, сохраняющего форму, сходную с формой железы. Микроскопически строение железы изменяется по сравнению с ранними стадиями. Она более не представляет собой плотный клеточный комплекс, но образует отдельные клеточные скопления небольшого размера, имеющие разнообразную форму, чаще овальную или округлую, с узким просветом в центре. Однако сформированные фолликулы еще отсутствуют. Клеточные скопления располагаются на некоторых расстояниях друг от друга, промежутки между ними выполнены прослойками соединительной ткани. Последние изобилуют тонкостенными капиллярами, вступающими в закладку железы и тесно прилегающими к ее структурным зачаткам.

Наружная форма железы плодов 62,5 и 70 мм длины изменена по сравнению с ранними стадиями. В ней можно различить центральную часть (тело) и две ветви, расположенные под прямым углом к телу. Ветви и тело имеют одинаковую величину. Перешеек отсутствует (рис. 2). Микроскопически из мелких клеточных скоплений, которые мы наблюдали у плодов 42—50 мм длины, начинают возникать первые фолликулы. Разбросанные в большом количестве компактно расположенных мелких клеток, еще

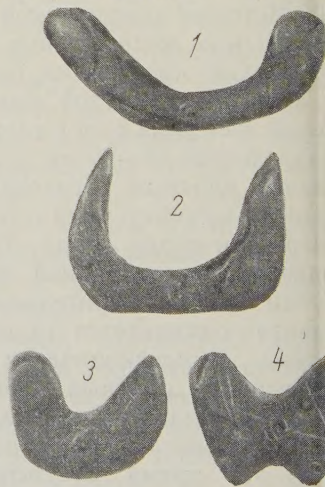


Рис. 2. Восковые модели щитовидных желез разных стадий развития: а — щитовидная железа плода 37 мм длины, б — щитовидная железа плода 70 мм длины, в и г — щитовидные железы плодов 200 и 400 мм д

езде полностью оформленные и замкнутые, неодинаковой формы и величины фолликулы иногда тесно прилегают друг к другу, иногда отстоят друг от друга на значительное расстояние. Количество соединительной ткани в железе резко нарастает, прослойки ее становятся шире и отграничивают друг от друга дольки различного диаметра, большей частью треугольной формы. В соединительнотканых прослойках располагаются вытянутые капилляры, окружающие дольку со всех сторон. Стенки фолликулов образованы большей частью однослойным кубическим эпителием. Все фолликулы еще очень малы и совершенно пусты. Никакого секрета в них не обнаруживается.

Масса железы начинает нарастать у плодов 12С — 140 мм длины, боковые ее отделы утолщаются, так же как и центральный участок, расположенный между двумя крыльями. Однако продольный размер относительно укорачивается; уменьшается и высота боковых отделов. Микроскопически в поле зрения заметно большое количество мелких фолликулов, лишь местами приобретающих довольно широкий просвет. Железа изоборуждена тонкими прослойками соединительной ткани, которые изобилуют большим количеством капилляров; вокруг железы развивается хорошо выраженная капсула. Между дольками овальной, треугольной, вытянутой формы, то большей, то меньшей величины, проходят довольно толстые соединительнотканые тяжи. Под большим увеличением микроскопа на фоне мелких островков (скоплений ядер) наблюдаются разрезы отдельных фолликулов с небольшим просветом,

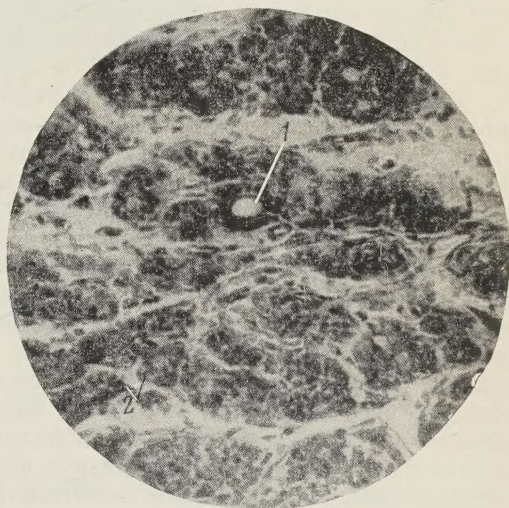


Рис. 3. Срез щитовидной железы эмбриона 140 мм длины. 1 — фолликул, 2 — интерфолликулярные клетки. 60×

стенки которых выстланы однослойным эпителием. Ядра округлой формы, довольно крупные, хотя не выполняют нацело тело клетки. На срезах отчетливо заметны границы между клетками, форма которых приближается к призматической, фолликулы пусты, никакого секрета в них не обнаруживается. Между фолликулами наблюдаются клеточные тяжи интерфолликулярных клеток, пересеченные прослойками соединительной ткани (рис. 3).

У плода 155 мм длины величина фолликулов значительно нарастает, в некоторых из них впервые появляется секрет. Стенки фолликулов образованы однослойным эпителием; ядра округлы, крупны, почти целиком выполняют тело клетки. Междольковая соединительная ткань образует многочисленные прослойки, более широкие, чем у предыдущих плодов, расширяющиеся орган на отдельные дольки. В дальнейшем, у плодов 250—300 мм общей длины, железа относительно уменьшается в размерах. Интенсивность ее роста замедляется. Перешеек еще не выделен из общей массы железы, и толщина ее центральной части не меньше ширины боковых ветвей, которые даже несколько суживаются в своих краниальных отделах (рис. 2). Под микроскопом заметно большое количество фолликулов, размеры которых увеличиваются втрое по сравнению с фолликулами плода 150 мм. В полости почти всех фолликулов содержится секрет. Фолликулы приобретают удлиненную форму. Помимо округлых ядер в стенках фолликулов наблюдаются вытянутые и овальные. Границы между клетками различимы, эпителий по форме приближается к призматическому. Соедини-

тельнотканная капсула выражена хорошо, ширина прослоек между долями значительно нарастает, их количество и величина внутри долек, наоборот, уменьшается. Вдвое увеличивается размер долек.

Лишь у плодов 350, 400 и 450 мм общей длины намечается образование перешейка, который является вторичным образованием. Объем железы нарастает, так как развиваются фолликулы и разрастаются эпителиальные тяжи интерфолликулярных клеток, расположенных между фолликулами. Заметно увеличиваются боковые доли железы. Форма их изменяется. Внизу у оснований каждая из долей утолщается, кверху внутренние грани долей как бы скашиваются, благодаря чему и выделяется центральная часть — перешеек. У плодов 350 мм он еще оформлен не полностью, у плодов 400 мм и у новорожденных щитовидная железа по своей форме напоминает бабочку. Поперечный размер железы относительно уменьшается, объем боковых долей сильно нарастает, центральный отдел суживается. Выше и ниже перешейка образуются неглубокие вырезки, придающие железе форму бабочки (см. рис. 2).

Таким образом, щитовидная железа закладывается и оформляется относительно поздно, уже после того как заложились и получили мощное развитие сердце, печень, легкие и другие органы. Железа закладывается как непарный орган, форма которого не соответствует дефинитивной. Выделение перешейка происходит лишь у плодов поздних возрастов (400 мм длины). Наиболее мощного развития и наибольшей относительной величины железа достигает в начале 3 месяца эмбриональной жизни, когда она представляет собой крупный орган, имеющий форму полукольца. Изучение микроскопического строения щитовидной железы на протяжении эмбрионального развития у человека показало, что в конце 2 месяца она состоит из мелких долек. Последние распадаются на клеточные комплексы, имеющие вид плотных тяжей или островков, внутри которых образуются небольшие просветы. Первые фолликулы появляются на 9 неделе эмбриональной жизни и имеют самую разнообразную форму и величину. На основании ряда морфологических признаков — четкости границы между клетками, входящими в состав стенок фолликулов, их высоте, наличия и слабой окрашиваемости секрета в полости фолликулов — мы полагаем, что щитовидная железа у плодов является секреторным органом. Момент начала секреции совпадает с концом 3, началом 4 мес. эмбриональной жизни.

Астраханский государственный
медицинский институт

Поступило
5 II 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Акимов, Об участии симпатических нервов в иннервации щитовидной железы, Львов, 1947. ² В. К. Безуглая, Тез. докл. 5-го Всесоюз. съезда анатомов, гистологов и эмбриологов, Л., 1949, стр. 241. ³ Х. Н. Букейханов, Канатомиа щитовидной и парашитовидной желез новорожденного, Диссертация, Алма-Ата, 1940. ⁴ Ш. Д. Галустян, Строение зобной железы в свете экспериментального анализа, 1949. ⁵ Н. Д. Гербильский, Тр. 5-го Всесоюз. съезда анатомов, гистологов и эмбриологов, Л., 1951, стр. 661. ⁶ Н. С. Демиденко, там же, стр. 665. ⁷ Е. Н. Емельянова, там же, стр. 667. ⁸ М. Г. Закс, М. А. Замкова, Физиол. журн СССР, 4, 449 (1948). ⁹ Д. З. Комиссарук, Тр. 5-го Всесоюз. съезда анатомов, гистологов и эмбриологов, 1949—1951, стр. 575. ¹⁰ Н. Б. Лихачева, Вена щитовидной и зобной желез человека, Л., 1949. ¹¹ М. С. Мицкевич, Морфологические и функциональные показатели гипофизарно-тиреоидного комплекса в эмбриогенезе птиц и млекопитающих, М., 1949. ¹² А. А. Отелин, Об участии п. depressor в иннервации щитовидной железы, Львов, 1947. ¹³ П. В. Сиповский, Тр. Таджикск. мед. инст., 2 (1947). ¹⁴ И. В. Яковлева, Тез. докл. 2-го совещ. эмбриологов, М., 1957, стр. 207. ¹⁵ Е. П. Якина, Сборн. научн. тр. Башкирск. мед. инст., 1949, стр. 68. ¹⁶ P. Vogt, Arch. mikr. Anat., 22, 271 (1883). ¹⁷ A. Iost, Arch. Anat. Microscop. e Morphol. Exptl., 42, № 2, 168 (1953). ¹⁸ S. Remy, A. Pregnant, Arch. Biol., 20, 145 (1904). ¹⁹ H. Winiwarter, Arch. Biol., 44, 742 (1933).